ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

А. И. БРОДСКИЙ, А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, В. А. КИСТЯКОВСКИЙ, С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ, Н. Н. СЕМЕНОВ, Я. К. СЫРКИН, Д. Л. ТАЛМУД, М. И. ТЕМКИН, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, В. Г. ХЛОПИН, Е. П. ЧЕРНЕВА

Редакторы:

Н. Н. СЕМЕНОВ и М. И. ТЕМКИН

ТОМ XXIII, 1949 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

СОДЕРЖАНИЕ

Е. А. Шугам, М. М. Уманский, Г. С. Жданов. Кристаллическое строение динитронафталинов. IV. Определение структуры кристалла 2,6-динитронафталина 3
Л. А. Блюменфельд. О числе синглетных состояний сложных молекул 13
В. Кокочашвили. Экспериментальное исследование воспламенения смесей водорода с бромом 15
В. Кокочашвили. Теория теплового взрыва реакции с неразветвленными цепями. Воспламенение $H_2 + Br_2$ 21
В. А. Молодовский и М. Б. Нейман. Исследование окисления диизопропилового эфира в жидкой фазе 30
Б. Д. Авербух и Г. И. Чуфаров. О кинетике восстановления и диссоциации окиси серебра 37
Р. Х. Бурштейн и Н. Б. Миллер. Исследование состояния адсорбированного на угле кислорода по его способности образовывать перекись водорода и воду 43
С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер. Электронно-микроскопическое исследование поверхности работающих контактов. I. Применение метода теневых реплик к исследованию изменений контактов под влиянием катализируемой реакции 50
М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина. Сорбция и структура активных углей. III. Изменение характера пористости угля и сорбция водных паров 57
А. Городецкая. Скорость поднятия пузырьков в воде и водяных растворах при больших числах Рейнольдса 71
Н. Т. Ваграмян и А. Т. Ваграмян. Влияние поверхностно-активных веществ на скорость роста электролитического монокристалла серебра 78
А. З. Голик и С. Д. Равикович. Исследование коэффициента вязкости изоморфных веществ 86
Ю. К. Делимарский и А. А. Колотти. Потенциалы разложения расплавленных иодидов. I. Потенциалы разложения индивидуальных расплавленных иодидов 90
Ю. К. Делимарский и А. А. Колотти. Потенциалы разложения расплавленных иодидов. II. Потенциалы разложения иодидов металлов в расплавленном иодистом натрии как растворителе 97

Дискуссия

В. Плесков и Б. Эршлер. К вопросу о вычислении отдельных электродных потенциалов из спектроскопических и термохимических данных 101
В. А. Плесков. К вопросу об абсолютном электродном потенциале (По поводу статьи Е. А. Каневского «К теории электродного потенциала I».) 104

Подписано к печати 31 XII 1948 г. А — 12645. Печ. л. $6^1/_2 + 3$ вклейки
Уч.-изд. л. 9,8 Тираж 3000 экз. Заказ 1781

2-я типография Издательства Академии Наук СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб

О КОНКУРСЕ НА СОИСКАНИЕ ПРЕМИИ ИМЕНИ А. Н. БАХА

Ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова

Объявляет конкурс

на соискание премии имени А. Н. Баха 1949 года за лучшую работу в области физической химии

РАЗМЕР ПРЕМИИ 10 000 РУБЛЕЙ

Премия имени А. Н. Баха присуждается за оригинальные выдающиеся исследования в области физической химии, опубликованные в предыдущие три года, содержащие новые открытия, наблюдения или обобщения, имеющие крупное научное значение.

Премии имени А. Н. Баха могут быть удостоены исключительно ученые труды советских граждан.

Работы могут представляться научными обществами, научно-исследовательскими учреждениями, ведомствами, общественными организациями и отдельными учеными СССР.

Работы должны представлятся на русском языке в трех экземплярах, отпечатанных на пишущей машинке или типографским способом.

Работы должны быть направлены на имя директора Физико-химического института имени Л. Я. Карпова (Москва, 64, улица Обуха 10)

с надписью «НА СОИСКАНИЕ ПРЕМИИ ИМЕНИ А. Н. БАХА»

Срок представления работ до 15 марта 1949 года

СОДЕРЖАНИЕ

Е. Н. Гурьянова и Я. К. Сыркин. Дипольные моменты и колебательные спектры сульфиновых кислот 105
А. Е. Глауберман. Теория поверхностного натяжения металлов 115
А. Е. Глауберман. К теории поверхностной энергии гетерополярных кристаллов 124
А. Е. Штандель. К вопросу о неравновесных состояниях при химических реакциях 131
С. Я. Пшежецкий и С. А. Каменецкая. Кинетика окисления изопропанола в ацетон на серебряном катализаторе 135
П. Б. Афанасьев, Я. Б. Зельдович и О. М. Тодес. О пространственном распределении осадков при кристаллизации взаимно-диффундирующих веществ 156
Я. Б. Зельдович и О. М. Тодес. О математической формулировке теории периодического осаждения 180
Я. Л. Забежинский, А. А. Жуховицкий, А. Н. Тихонов. Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала. III 192
И. А. Коршунов и Л. Н. Сазонова. Восстановление бензальдегида и *p*-диметиламинобензальдегида на ртутном капельном катоде 202
М. Лошкарев и А. Крюкова. О новом виде химической поляризации. I 209
М. Лошкарев, А. Кривцов и А. Крюкова. О новом виде химической поляризации. II. 221
К. В. Бутков. Сложное равновесие в системе Cl, Cl_2, Br, Br_2, BrCl 232

Подписано к печати 16. II. 1949 А02167 Печ. л. $8^1/_2$
Уч.-изд. л. 13,7 Тираж 3000 экз. Заказ 1938

2-я типография Издательства Академии Наук СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.

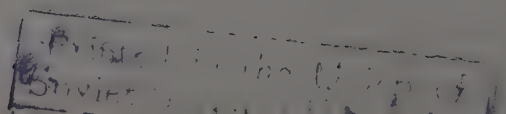
СОДЕРЖАНИЕ

Д. Н. Шигорин и Я. К. Сыркин. Колебательные спектры амидинов . 241
Р. Е. Черницкая. Спектры комбинационного рассеяния галоидозамещенных жирных кислот 251
И. Е. Сальников. К теории периодического протекания гомогенных химических реакций. II. Термокинетическая автоколебательная модель 258
Е. В. Ступоченко. Реакция окисления SO_2, вызываемая ударами медленных электронов 273
В. Мартынов. К вопросу о зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности раздела 278
М. Б. Нейман, В. А. Молодовский и Г. А. Богдарин. Торможение окисления диизопропилового эфира и амиленовой фракции ингибиторами 281
Н. Д. Томашов, Г. П. Синельщикова и М. А. Веденеева. Исследование механизма коррозии медистых сталей 289
Г. Л. Натансон. Электризация капель при распылении жидкостей как результат флуктуаций в распределении ионов 304
С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко. О природе эвтектических сплавов . . 315
Н. Л. Покровский и Н. Д. Галанина. Свойства металлических растворов. IV. Поверхностное натяжение олова и оловянно-натриевых сплавов 324
А. И. Красильщиков. О процессах кислородной деполяризации . . . 332
Ю. К. Делимарский и А. А. Колотти. Электрохимический ряд напряжений металлов в расплавленных бромистом натрии и бромистом калии как растворителе 339
Н. М. Жаворонков, М. Э. Аэров и Н. Н. Умник. Гидравлическое сопротивление и плотность упаковки зернистого слоя 342

Подписано к печати 12. III. 1949 г. А-02489 Печ. л. $7^1/_2 + 1^1/_2$ вклейка
Уч.-изд. л. 11,8 Тираж 3000 экз. Зак. 2104

2-я типография Издательства Академии Наук СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.



СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Д. Н. Шигорин. Оптическое исследование водородной связи ацетилацетона и его производных 505
А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев. Каталитическая полимеризация ненасыщенных соединений 516
В. А. Каргин и Т. И. Соголова. К вопросу о трех физических состояниях аморфно-жидких линейных полимеров 530
В. А. Каргин и Т. И. Соголова. Разработка метода изучения истинного процесса течения в полимерах 540
В. А. Каргин и Т. И. Соголова. Исследование процесса вязкого течения полиизобутилена 551
В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский. Об определении молекулярного веса линейных полимеров по их механическим свойствам 563
В. В. Илларионов. Кинетика гетерогенного взаимодействия сухих SO_2 и NO_2 при высоких температурах. IV 572
А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов и К. Д. Щербакова. Автоматический калориметр с постоянным теплообменом для измерений теплот адсорбции газов и жидкостей 577
И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн. Влияние характера пористости силикагеля-катализатора на реакцию парофазного гидролиза хлорбензола 595
К. М. Горбунова и А. И. Жукова. Закономерности кристаллизации тонких нитей серебра 605
К. М. Горбунова и П. Д. Данков. Кристаллохимический и диффузионный механизм электрокристаллизации 616
Б. Я. Пинес. О расчете простейших диаграмм равновесия бинарных сплавов 625
Н. А. Измайлов. Кислотность неводных растворов 639
Н. А. Измайлов. Зависимость коэффициентов активности γ_0 от диэлектрической постоянной и основности среды 647

Подписано к печати 10. V. 1949 А 04091 Печ. л. $9^1/_2 + 3$ вклейки
Уч.-изд. л. 14,6 Тираж 2975 экз. Заказ 2201

2-я типография Издательства Академии Наук СССР.
Москва. Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.

К СВЕДЕНИЮ ПОДПИСЧИКОВ

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА СЛЕДУЮЩИЕ ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР НА 1949 ГОД СО ВТОРОГО ПОЛУГОДИЯ:

НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛОВ	Колич. номеров в полугодие	Подписная цена за полугодие	
		Р.	К.
Автоматика и телемеханика	3	22	50
Биохимия	3	27	
Ботанический журнал	3	31	50
Вестник Академии Наук СССР	6	48	
Вестник древней истории	2	60	
Доклады Академии Наук СССР	18	180	
Журнал аналитической химии	3	18	
Журнал общей химии	6	90	
Журнал прикладной химии	6	63	
Журнал технической физики	6	72	
Журнал физической химии	6	72	
Журнал экспериментальной и теоретической физики	6	54	
Записки Всесоюзного минералогического общества	2	15	
Зоологический журнал	3	27	
Известия Академии Наук СССР, Отделение технических наук	6	90	
Известия Академии Наук СССР, Отделение химических наук	3	31	50
Известия Академии Наук СССР, серия биологическая	3	36	
Известия Академии Наук СССР, серия географическая и геофизическая	3	27	
Известия Академии Наук СССР, серия геологическая	3	45	
Известия Академии Наук СССР, серия истории и философии	3	27	
Известия Академии Наук СССР, Отделение литературы и языка	3	27	
Известия Академии Наук СССР, серия математическая	3	27	
Известия Академии Наук СССР, серия физическая	3	36	
Известия Академии Наук СССР, Отделение экономики и права	3	22	50
Известия Всесоюзного географического общества	3	31	50
Математический сборник	3	45	
Почвоведение	6	36	
Прикладная математика и механика	3	31	50
Природа	6	36	
Советское государство и право	6	54	
Советская этнография	2	45	
Успехи химии	3	24	
Физиологический журнал СССР им. Сеченова	3	36	

Подписка принимается

Конторой «АКАДЕМКНИГА» (Москва, Пушкинская, 23)

Книжным магазином «Академкниги» (Москва, ул. Горького, 6)

Отделениями конторы:

Ленинград — *Литейный проспект, 53-а;* Свердловск — *ул. Малышева, 53;* Ташкент — *ул. К. Маркса, 29;* Киев — *Б. Владимирская, 53* и во всех почтовых отделениях

На складе конторы «Академкнига» имеются отдельные номера журналов за прошлые годы

СОДЕРЖАНИЕ

В. М. Татевский, Е. Г. Трещова, В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина. Исследование спектров комбинационного рассеяния алкадиенов с изолированной и сопряженной системой двойных связей 657

Я. К. Сыркин и В. И. Белова. Диамагнитная восприимчивость комплексных соединений платины 664

Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин. Фотосенсибилизация внутреннего фотоэффекта окиси цинка и других полупроводников адсорбированными красителями 676

П. В. Зимаков и Г. Ф. Марголина. О некоторых особенностях строения и образования диоксана 689

Н. В. Кулькова и М. И. Темкин. Кинетика реакции конверсии окиси углерода водяным паром 695

Л. М. Волчкова, Л. Г. Антонова и А. И. Красильщиков. Анодное поведение никеля в щелочных растворах 714

М. М. Куртепов. Катодная поляризация магния и его сплавов со свинцом 719

Е. А. Каневский. Энергия гидратации ионов. I. Вычисление абсолютных теплот гидратации ионов на основе экспериментальных данных 723

С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко. О природе эвтектических сплавов. II. Об эвтектической кристаллизации в присутствии поверхностно-активных веществ 729

А. К. Абас-Заде. Некоторые соображения о теплопроводности жидкостей 736

Я. А. Угай и В. А. Шатилло. Политерма тройной системы $ZnCl_2$ — $PbCl_2$ — KCl 744

М. И. Темкин и Л. А. Шварцман. Активность углерода в аустените 755

Подписано к печати 24.V 1949 г. А03299 Печ. л. $6^1/_2 + 2$ вклейки
Уч.-изд. л. 10,2 Тираж 3000 экз. Заказ 2229

2-я типография Издательства Академии Наук СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.

К СВЕДЕНИЮ ПОДПИСЧИКОВ

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА СЛЕДУЮЩИЕ ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР НА 1949 ГОД СО ВТОРОГО ПОЛУГОДИЯ:

НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛОВ	Колич. номеров в полугодие	Подписная цена за полугодие	
		Р.	К.
Автоматика и телемеханика	3	22	50
Биохимия	3	27	
Ботанический журнал	3	31	50
Вестник Академии Наук СССР	6	48	
Вестник древней истории	2	60	
Доклады Академии Наук СССР	18	180	
Журнал аналитической химии	3	18	
Журнал общей химии	6	90	
Журнал прикладной химии	6	63	
Журнал технической физики	6	72	
Журнал физической химии	6	72	
Журнал экспериментальной и теоретической физики	6	54	
Записки Всесоюзного минералогического общества	2	15	
Зоологический журнал	3	27	
Известия Академии Наук СССР, Отделение технических наук	6	90	
Известия Академии Наук СССР, Отделение химических наук	3	31	50
Известия Академии Наук СССР, серия биологическая	3	36	
Известия Академии Наук СССР, серия географическая и геофизическая	3	27	
Известия Академии Наук СССР, серия геологическая	3	45	
Известия Академии Наук СССР, серия истории и философии	3	27	
Известия Академии Наук СССР, Отделение литературы и языка	3	27	
Известия Академии Наук СССР, серия математическая	3	27	
Известия Академии Наук СССР, серия физическая	3	36	
Известия Академии Наук СССР, Отделение экономики и права	3	22	50
Известия Всесоюзного географического общества	3	31	50
Математический сборник	3	45	
Почвоведение	6	36	
Прикладная математика и механика	3	31	50
Природа	6	36	
Советское государство и право	6	54	
Советская этнография	2	45	
Успехи химии	3	24	
Физиологический журнал СССР им. Сеченова	3	36	

Подписка принимается

Конторой «АКАДЕМКНИГА» (Москва, Пушкинская, 23)

Книжным магазином «Академкниги» (Москва, ул. Горького, 6)

Отделениями конторы:

Ленинград — *Литейный проспект, 53-а;* Свердловск — *ул. Малышева, 58;* Ташкент — *ул. К. Маркса, 29;* Киев — *Б. Владимирская, 53* и во всех почтовых отделениях

На складе конторы «Академкнига» имеются отдельные номера журналов за прошлые годы

Printed in the

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ДИНИТРОНАФТАЛИНОВ

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА 2,6-ДИНИТРОНАФТАЛИНА

Е. А. Шугам, М. М. Уманский, Г. С. Жданов

Исследование структур 2,6-днн* проводилось наряду с исследованием структур некоторых других изомеров динитронафталина, а именно 1,5-[1,2] и 1,8 [3]-днн.

Различное положение нитрогруппы изменяет геометрическую форму и собственную симметрию молекулы. Вследствие этого кристаллические структуры изомеров могут быть совершенно различны. В случае 1,5 и 2,6-днн молекулы обоих соединений плоские и обладают центром симметрии, но молекула 2,6-днн значительно более длинная и узкая, чем молекула 1,5-днн, которая имеет почти одинаковую длину и ширину. Здесь различие кристаллических структур зависит в основном от формы молекул, так как химический состав обоих соединений одинаков и нет оснований ожидать существенного различия в химическом взаимодействии молекул.

Определение ориентировки молекул — весьма сложная задача, требующая использования всевозможных методов рентгеноструктурного анализа.

В данной работе мы применили ряд приемов анализа структуры: 1) анализ интенсивностей группы сильных рефлексов типа *hkl*, 2) анализ интенсивностей интерференции типа *hol* с большими межплоскостными расстояниями, 3) анализ интенсивностей группы сильных интерференций типа *hol* с малыми межплоскостными расстояниями, метод построения проекций электронной плотности и метод геометрического анализа. В заключение мы даем общие выводы о возможности рентгенографического определения структур кристаллов ароматических соединений, оставляя пока открытым вопрос о точности определения координат атомов, что требует специального рассмотрения.

1. Определение элементарной ячейки и пространственной группы 2,6-днн

Кристаллы 2,6-днн имели форму мелких иголочек; на кристаллах выявлялись только 4 боковых грани под углами 70 и 110° друг к другу; верхние и нижние концы иголочек не имели правильного огранения. Кристаллы были очень тонкими (0,1·0,2 мм) и лауэграммы с них получались очень плохо. Поэтому симметрия кристалла методом Лауэ не изучалась.

Из рентгенограмм вращения по оси иголки был определен период по этой оси *b*, равный 5,2 Å. Вейсенбергограмма нулевой слоевой линии по этой оси позволила определить значения периодов ячейки по двум другим осям и угол между ними. Моноклинный угол равен $117^1/_2°$, оси $a=7{,}8$ Å и $c=6{,}2$ Å или удвоенным значениям. Связь между этими осями, моноклинным углом и внешней формой кристалла видна на рис. 1. Таким образом, установлено, что кристалл моноклинный и ось *b* моноклинного кристалла

* Для сокращения вместо динитронафталин мы будем писать днн.

параллельна оси иголки. Для определения пространственной группы моноклинного кристалла нужно знать законы погасаний типа *hkl*, *hol*, *oko*. Для выявления рефлексов всех этих типов, кроме полученной уже вейсенбергограммы нулевой слоевой линии по оси *b*, надо было снять еще первую слоевую линию по какой-либо оси и нулевую слоевую линию по оси *a* или *c*. Мы снимали вейсенбергограммы первой слоевой линии по оси *b* и нулевой слоевой линии по оси *c*. Из первой мы определили период ячейки $a=15{,}6$ Å и $c=6{,}2$ Å. Следовательно, рефлексы типа *hol* присутствуют только с четным *h*.

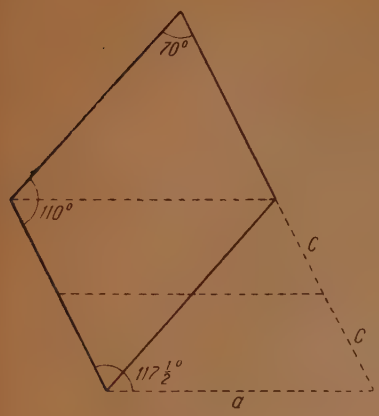


Рис. 1

Вторая вейсенбергограмма позволила установить четность *K* для рефлексов типа *oko*. Из этих данных однозначно следует пространственная группа C_{2h}^{5} [4]. В этой пространственной группе имеются частный двухкратный и общий четырехкратный комплексы; следовательно, вероятное число молекул в элементарной ячейке либо 2, либо 4.

Объем элементарной ячейки 2,6-днн $=450$ Å^3 и объем элементарной ячейки 1,5-днн $=444$ Å^3. Так как в последней содержатся две молекулы, то и в ячейке 2,6-днн тоже должны помещаться две молекулы (можно полагать, что объемы молекулы 2,6 и 1,5-днн одинаковы).

Центры молекул 2,6-днн занимают частное положение [000], $\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0\right]$ (совпадающее с центрами симметрии ячейки), а все атомы молекулы находятся в общем положении.

2. Предварительный геометрический анализ структуры

Связь собственных осей молекулы с осями координат. Для построения модели структуры мы считали, что вся молекула 2,6-днн, включая и нитрогруппы, плоская, обладает центром симметрии и что все межатомные связи в молекуле образуют друг с другом углы в 120° (рис. 2).

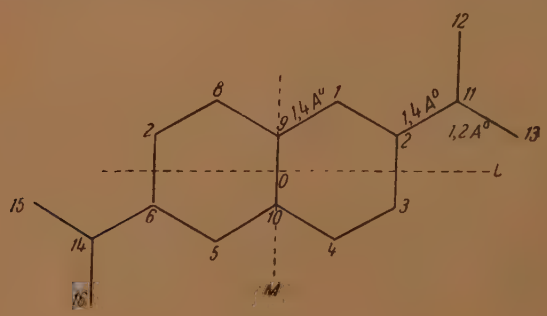


Рис. 2

Оси молекулы *OL* и *OM* показаны на чертеже, а ось *ON* перпендикулярна к плоскости чертежа и направлена к читателю.

Полная ориентировка молекул в пространстве определяется тремя

параметрами. Два из них определяют положение плоскости молекулы (угол ψ между осями ON и OY и угол χ, который образует проекция ON на плоскость xz с осью x (рис. 3), и третий параметр — угол φ — определяет ориентировку молекулы в плоскости самой молекулы (см. ниже).

Определение углов ψ и χ. Характерным для всех рентгенограмм 2,6-днн является наличие нескольких сильных рефлексов: $31\bar{1}$, $41\bar{1}$, 001, 310. Особенно выделяются $31\bar{1}$ и $41\bar{1}$. Это позволило предположить, что плоскость молекулы 2,6-днн параллельна или почти параллельна плоскости $(31\bar{1})$ или $(41\bar{1})$. Межплоскостные расстояния для этих плоскостей равны 3,58 и 3,14 Å соответственно. Совпадение значения 3,58 Å с толщиной молекулы дает основание располагать молекулы в плоскости $(31\bar{1})$.

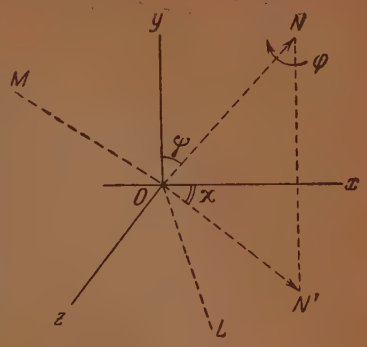


Рис. 3

Расположив предварительно молекулы в плоскости $(31\bar{1})$, мы тем самым задали первые 2 параметра $\psi=47°$ или $\psi=133°$ и $\chi=23°$, и попытались путем предварительного геометрического анализа определить области значения угла φ, которые не исключаются геометрическими размерами молекул.

Определение угла φ. Угол φ удобно определять следующим образом: это угол, образуемый короткой осью молекулы OM с плоскостью, проходящей через оси OY, ON и ON'. Положительное направление углов мы считали по часовой стрелке.

Геометрический анализ показал разрешенные значения φ от 0 до 45° и от 130 до 180° для $\psi=47°$ и от 15 до 75° для $\psi=133°$. Этот геометрический анализ сочетался с расчетом интенсивностей 7 интерференций типа *hol* с малыми индексами: 001, 400, 200, 201, $20\bar{1}$, $20\bar{2}$, 002. Они мало чувствительны к изменению параметра, что и было нужно, так как на этой предварительной стадии положение молекулы определялось лишь ориентировочно. Анализ интенсивностей перечисленных интерференций обнаружил бóльшую вероятность $\psi=47°$, так как для $\psi=133°$ не было найдено области значения угла φ, где бы наблюдалось удовлетворительное соотношение опытных и вычисленных величин для всех 7 интерференций.

Построение кривых интенсивностей указанных интерференций для $\psi=47°$ проводилось нами через каждые 10° для φ от 0 до 180°. Оно позволило выбрать область значений φ от 45 до 60° с удовлетворительным соотношением интенсивностей. В этом узком интервале интенсивности просчитывались через каждые 5° значений φ. При расчете интенсивностей и здесь и в дальнейшем мы учитывали атомный фактор для каждого рода атомов, взятый из таблиц [4]. Факторы поглощения и тепловой в расчет не принимались. Наилучшее совпадение опытных и вычисленных интенсивностей получилось при $\varphi=52°$ (рис. 4).

На рис. 4 горизонтальные прямые изображают опытные значения структурного фактора, кривые — вычисленные значения.

Большое количество расчетов интенсивностей привело к необходимости быстро и довольно точно определять координаты атомов x и z. Мы применили метод графического построения проекции, из которой координаты определялись простым измерением. Для построения проекции нужно знать угол, образуемый радиусом-вектором каждого атома с линией отсчета

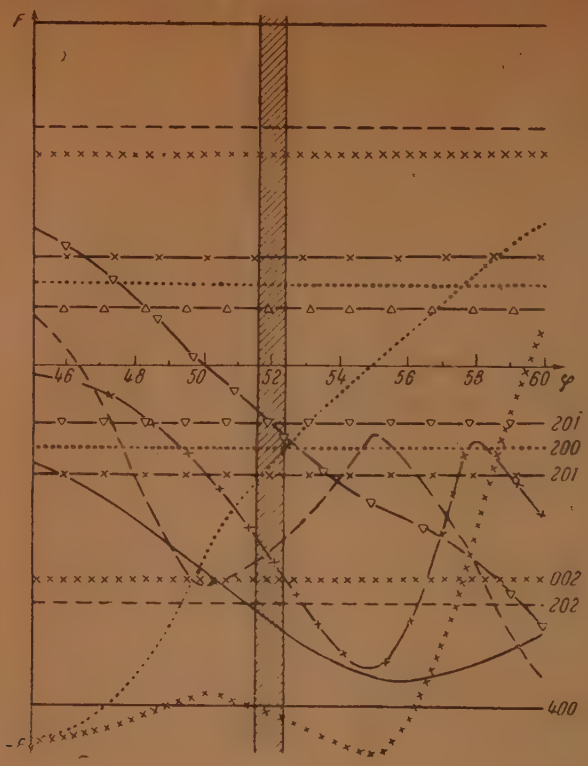


Рис. 4

углов, и величину этого радиуса-вектора. Эти величины в самой молекуле нам известны, и так как положение ее в пространстве каждый раз является определенным, то не составляет большого труда определить их и в проекции.

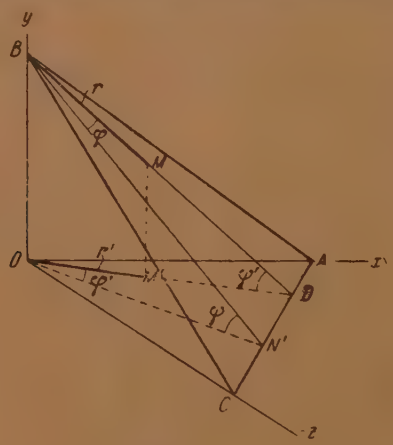


Рис. 5

Пусть в плоскости $(31\bar{1})$ нам задан вектор $BM = r$. Угол, который он образует с $BN = \varphi$, известен. Нужно найти угол φ' и величину $OM' = r$.

Они определяются по следующим формулам:

$$1)\ \operatorname{tg}\varphi' = \frac{\operatorname{tg}\varphi}{\cos\psi};\quad 2)\ \sin\psi' = \sin\psi\cos\varphi;\quad 3)\ r' = r\cos\psi'\ \text{(рис. 5)}.$$

Эти формулы позволяют очень быстро сосчитать все величины, нужные для построения проекции. Ошибки при построении проекции легко заметить, так как на ней должны сохраняться равенство и параллельность противоположных сторон шестиугольника. Точность определения координат таким методом равна примерно $=\pm 0{,}05$ Å. Эта точность вообще недостаточна, но для определения знаков структурных амплитуд она вполне приемлема.

Определение угла χ. Для подтверждения найденной ориентировки молекул мы решили проследить положение молекулы в проекции на плоскость (010), пользуясь анализом сильных интерференций типа *hol* [5], что является по существу примитивным построением двухмерных рядов электронной плоскости в сочетании с методом проб и ошибок. Выбрав несколько наиболее сильных рефлексов с малыми межплоскостными расстояниями, мы построили на плоскости проекций следы этих отражающих

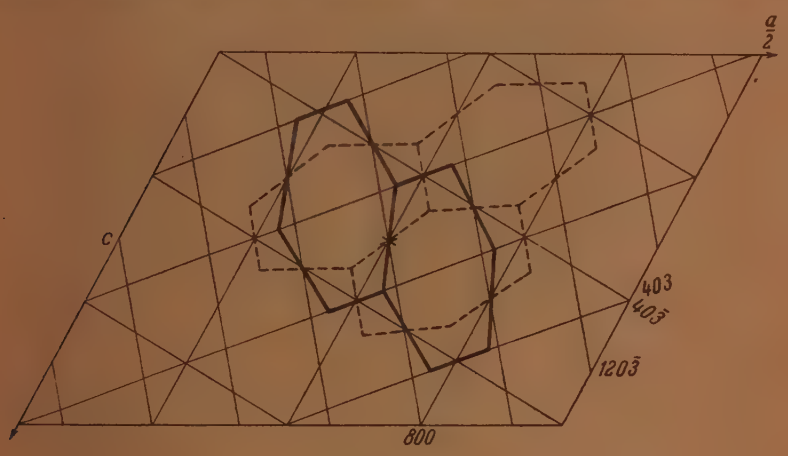


Рис. 6

плоскостей. След плоскости, дающей интерференцию с положительной структурной амплитудой, проходит через начало координат, с отрицательной — смещен на половину межплоскостного расстояния. Мы полагали знаки структурных амплитуд неизвестными и попеременно давали им знаки плюс и минус. Четыре взятые нами интерференции (403, 40$\bar{3}$, 120$\bar{3}$, 800) образовали 16 комбинаций знаков, и мы получили таким образом 16 вариантов размещения отражающих плоскостей. Места, в которых пересекается наибольшее количество линий (следов плоскостей), соответствуют местам какой-либо группировки атомов по одному или по два. Во всех 16 случаях можно выделить 4 варианта размещения нафталинового ядра (рис. 6). Положение нитрогруппы по этим сеткам определить трудно, и поэтому для нитрогруппы остается две возможности, соответствующие $\psi = 47°$ и $\psi = 133°$.

Один из этих четырех вариантов довольно близок к найденной ранее ориентировке. Существенное значение имеет направление вытянутости молекулы. Оно характеризует направление, в котором не происходит

искажения размеров при проектировании, т. е. направление, перпендикулярное ON' (рис. 5). Из ориентировки шестиугольного ядра на наших сетках видно, что для данного варианта (рис. 6) направление ON' должно быть параллельно следу плоскости (403). При расположении молекулы в плоскости $(31\bar{1})$ ON' отклоняется от этого следа на $1^1/_2{}^\circ$, т. е. практически совпадает. Это позволило нам в дальнейшем не менять угол χ, а варьировать только углы ψ и φ.

Остальные три варианта с обеими возможностями прикрепления нитрогрупп были проверены расчетом интенсивностей и отвергнуты, так как дали резкое расхождение опытных и вычисленных значений.

3. Анализ структуры методом построения проекций электронной плотности

Проекция на плоскость (010). В результате предварительного геометрического анализа, анализа интенсивностей и примитивного Фурье-анализа было установлено, что молекула 2,6-днн расположена в плоскости $(31\bar{1})$ и $\varphi = 52^\circ$. Для этих данных был проведен полный расчет интенсивностей интерференций типа hol, давший в общем удовлетворительное совпадение с опытом, и построена проекция электронной плотности (010) вдоль самой короткой оси ячейки.

Для построения этой проекции мы использовали данные вейсенбергограммы нулевой слоевой линии по оси b, снятой с тремя экспозициями. Интенсивности рефлексов измерялись по фотографической шкале интенсивностей. Независимая область проекции составляет $^1/_4$ плоскости xz, полную длину осей a и c для подсчета ряда мы разбивали на 48 частей. Подсчет производился по методу штрипсов Биверса и Липсона. Так как на рентгенограммах 2,6-днн было очень мало пятен (повидимому, из-за недостаточного совершенства кристаллов), то в построении ряда участвовало всего 32 рефлекса и его разрешающая способность не могла быть высокой: из 8 независимых максимумов разрешились только 5 (рис. 7).

Рис. 7

Совпадение максимумов ряда с положением атомов на проекции весьма неточное, так что в этом случае ряд электронной плотности может лишь подтвердить ориентировку молекулы, но не уточнить ее. Тем более он не может дать данных для суждения о строении самой молекулы, о расстояниях связей, повороте нитрогруппы и т. п.

Мы попытались улучшить разрешающую способность построением обостренного ряда, беря вместо величин $F(hol)$ величины $\frac{F(hol)}{F_0}$, где F_0 — средний атомный фактор углерода, азота и кислорода. Обостренный ряд в принципе должен дать более четко локализованные максимумы. Однако в нашем случае улучшения разрешения не наблюдалось.

Построение проекции электронной плотности на плоскость (001). Кроме проекции электронной плотности на плоскость (010), была построена проекция на плоскость 001. Метод определения интенсивностей и условия подсчета ряда были такие же, как и в предыдущем случае. Расчет интенсивностей интерференций *hko* также показал вполне удовлетворительное совпадение с опытными величинами. Ввиду того что вейсенбергограмма 0-й слоевой линии по оси *c* была еще беднее пятнами, чем по оси *b*, в этом случае мы рассчитывали получить лишь разрешение отдельных молекул, но не атомов. Это предположение оправдалось. Отдельные молекулы разрешились хорошо и ориентировка их в общем подтвердила предполагаемую (рис. 8).

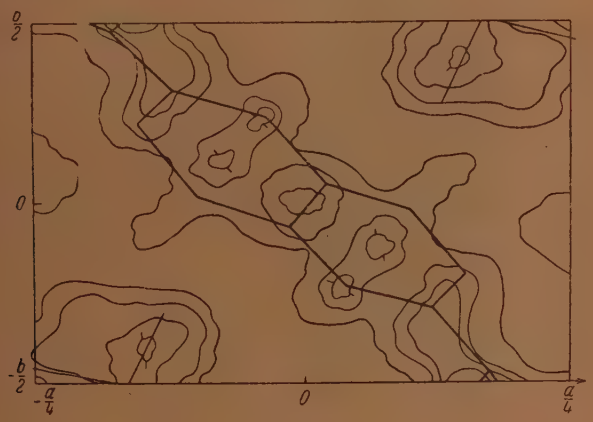


Рис. 8

Построенные ряды электронной плотности не дали возможности уточнить положение молекулы. Мы попытались сделать это, подобрав другие значения углов ψ и φ, близкие к 47 и 52° соответственно.

Мы исследовали кривые интенсивностей интерференций 200, 400, 600, 800, $20\bar{1}$ для следующих значений ψ и φ: $\psi = 45, 47, 49, 51°$ и $\varphi = 50, 52, 55°$ для каждого ψ, что дает всего 12 вариантов. Эти интерференции были выбраны потому, что для них имеет место характерное соотношение интенсивностей: $400 > 800 > 600 > 200$, т. е. четвертые порядки усилены. Интерференция $20\bar{1}$ самая слабая и она интересна тем, что ее структурный фактор в данном интервале углов состоит из двух больших слагаемых разных знаков — рассеяния углеродных атомов и рассеяния нитрогруппы. Первое слагаемое при небольшом изменении положения молекулы меняется незначительно, второе же меняется в большей степени, так как для нитрогруппы заметнее изменяются координаты. Поэтому интерференция $20\bar{1}$ оказывается довольно чувствительной к небольшим изменениям параметров.

Для значений $\psi = 49°$ и $\varphi = 50°$ и $\chi = 51°$ и $\varphi = 55°$, при которых были получены благоприятные соотношения интенсивностей, мы строили проекции электронной плотности. Однако на этих проекциях, хотя положение

максимумов смещалось очень незначительно по сравнению с проекцией $\psi = 47°$ и $\varphi = 52°$, разрешение атомов было получено еще худшее, так как C_2 и N сливались вместе. Повидимому, ориентировка молекулы $\psi = 47°$ и $\varphi = 52°$ наиболее близка к истинной.

4. Рассмотрение геометрии структуры

Для того чтобы наглядно представить себе структуру и проверить возможность размещения молекул по найденным нами параметрам, мы воспользовались структуроискателем А. И. Китайгородского*.

Просмотр структуры на структуроискателе позволил нам убедиться в том, что только при заданной ориентировке молекул они вполне компактно укладываются в элементарной ячейке с размерами: $a = 15{,}6$ Å; $b = 5{,}2$ Å; $c = 6{,}2$ Å и $\beta = 117\,{}^1/_2°$. Кроме того, мы могли увидеть, какие именно атомы отдельных молекул находятся в контакте друг с другом. Для близких между собой атомов по координатам, полученным из модели, мы рассчитали межмолекулярные расстояния (см. табл.).

Молекулы	Соприкасающиеся атомы	Расстояние, в Å
I и II	5_I—2_{II}	3,6 ± 0,1
	9_I—13_{II}	3,6 ± 0,1
	10_I—11_{II}	3,5* ± 0,1
I и III	2_I—15_{III}	3,4 ± 0,1
	11_I—16_{III}	3,0 ± 0,1
	13_I—16_{III}	3,3 ± 0,1
II и III	12_{II}—14_{III}	3,0
	12_{II}—15_{III}	3,3
	13_{II}—16_{III}	3,3
I и IV	7_I—15_{IV}	4,0
	8_I—15_{IV}	4,1
	1_I—4_{IV}	4,1
II и IV	13_{II}—4_{IV} (H)	2,8
	13_{II}—5_{IV} (H)	3,1
	8_{II} (H)—15_{IV}	2,8
	1_{II} (H)—15_{IV}	3,1
III и IV	7_{III} (H)—4_{IV} (H)	2,8

Центры молекул имеют следующие координаты: I [000]; II [010]; III $\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}0\right]$; IV [001]. Хотя из-за малой разрешающей способности ряда

* Пользуемся случаем выразить проф. А. И. Китайгородскому благодарность за любезно предоставленную возможность воспользоваться структуроискателем.

эти расстояния определены с точностью всего лишь $\pm 0{,}1$ Å, они все же позволяют судить о характере и степени контакта молекул. Из приведенной таблицы видно, что наиболее тесный контакт молекул [II и III, I и III] осуществляется через нитрогруппы, так что азот нитрогруппы одной молекулы соприкасается с кислородом нитрогруппы другой молекулы. При этом кислороды обеих групп находятся также на близких расстояниях (рис. 10).

На рис. 10 представлено положение молекул II, III, IV на структуроискателе Китайгородского, соответствующее $\psi = 47°$, $\chi = 23°$ и $\varphi = 52°$.

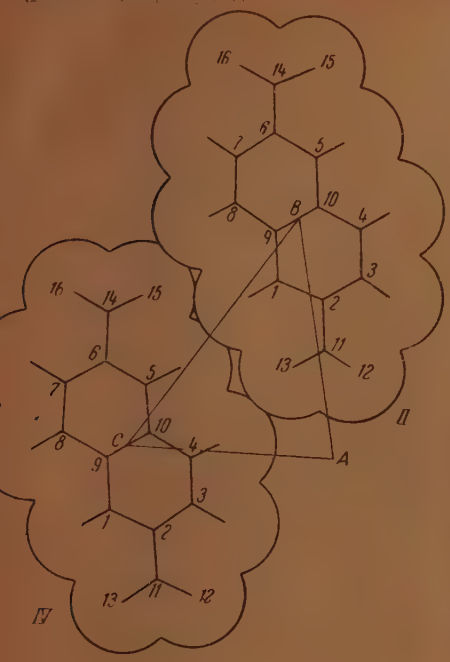


Рис. 9. Касание молекул II и IV, расположенных в одной плоскости (311).

Рис. 10

Молекула I не видна, ее заслоняет молекула IV. На молекулах отсутствуют нитрогруппы, не участвующие в касаниях.

Контакт молекул II и IV (рис. 9) осуществляется таким образом, что кислород нитрогруппы одной молекулы входит между водородами другой. Сдедовательно, в 2,6-днн мы видим два разных типа межмолекулярного контакта, в отличие от 1,5-днн, где выявлен только контакт кислорода нитрогруппы с водородами другой молекулы.

5. Заключение

Для органических структур, в которых элементарной частицей строения кристалла является молекула как таковая, определение структуры состоит из следующих трех этапов:

1. Определения величины, формы и типа элементарной ячейки. пространственной группы симметрии, числа молекул в элементарной ячейке.
2. Определения положения центров молекул и ориентировки молекул в пространстве элементарной ячейки.
3. Определения строения самой молекулы.

Конечно, наиболее полные сведения о структуре можно получить, проведя все три этапа.

Решение первой задачи дает нам лишь общее представление о симметрии кристалла. Решение второй задачи позволяет выяснить относительное расположение молекул, условия межмолекулярного контакта и природу межмолекулярного взаимодействия. Наконец, в результате проведения третьего этапа исследования можно уточнить данные о строении молекулы: величины валентных углов, длины связей и т. п. На основании этих данных можно судить иногда о характере химического взаимодействия.

На современном уровне развития теории и техники рентгеноструктурного анализа эти три этапа определения структуры органического кристалла не одинаково разрешимы.

Первый этап принципиально всегда можно провести до конца.

Проведение второго этапа зависит от симметрии и числа молекул в элементарной ячейке, наличия тяжелого атома в молекуле и тому подобных условий. Присутствие тяжелых атомов в молекуле или наличие в ней центра симметрии весьма упрощает решение задачи об ориентировке молекул в ячейке. Отсутствие центра симметрии в кристалле и в молекуле чрезвычайно затрудняет проведение структурного анализа. Молекула 1,8-днн лишена центра симметрии, в элементарной ячейке он также отсутствует. Кроме трех параметров ориентировки плоскости молекулы, нужно найти еще координаты ее центра. Это обстоятельство чрезвычайно усложняет геометрический анализ структуры. Прямой метод рентгеноструктурного анализа (ряда Патерсона) также оказывается неэффективным, так как отсутствие тяжелого атома в молекуле не позволяет в проекции Паттерсона выделить отправной максимум. Все пики ряда имеют одинаковую высоту, что не дает возможности сделать заключение о принадлежности данного пика какому-либо атому. В случае 1,8-днн пришлось ограничиться определением элементарной ячейки и пространственной группы.

Молекула 2,6-днн обладает центром симметрии. Это обстоятельство, наряду с небольшим числом молекул в ячейке ($z = 2$), позволило провести успешный геометрический анализ структуры. Однако несовершенство кристаллов, малое число интерференции сделало невозможным проведение третьего этапа — уточнения строения молекулы.

Для исследования 1,5-днн оказались более благоприятные условия: один из периодов ячейки $c = 3{,}6$ Å равен примерно толщине молекулы, что сводит пространственную задачу к плоскостной. Так как в 1,5-днн плоскость молекул почти параллельна плоскости проекции, при проектировании не происходит сокращения расстояний между атомами, что дает возможность их лучшего разрешения. В этом случае удалось сделать некоторые выводы и о строении молекулы: так, на проекции ясно виден небольшой поворот нитрогруппы в плоскости молекулы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Рентгеновская лаборатория
Москва

Поступила
21.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Севастьянов, Г. С. Жданов и М. М. Уманский. Журн. физ. хим., **21**, 525, 1947.
2. Н. Г. Севастьянов, Г. С. Жданов и М. М. Уманский, Журн. физ. хим., **22**, 1153, 1948.
3. Г. С. Жданов и М. М. Уманский. Журн. физ. хим., **21**, 523, 1947.
4. Intern. Tabellen zur Best. von Kristallstrukt., **1**, 101, 1935.
5. M. J. Robertson a. White, J. Chem. Soc., Lond., 607, 1945.

О ЧИСЛЕ СИНГЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Л. А. Блюменфельд

Герцфельд [1] заметил, что для некоторых простых случаев (двух- и четырехэлектронная проблема) числа возможных синглетных состояний системы с делокализованными π-электронами, получающиеся при решении проблемы методами молекулярных орбит и валентных структур, совпадают, но не дал доказательства в общем виде.

В настоящей работе приводится вывод общей формулы для числа синглетных состояний в обоих методах. При этом в методе валентных структур должны учитываться ионные структуры, а в методе молекулярных орбит следует рассматривать антисимметризованные функции состояния молекулы (т. е. различать синглетные состояния с одинаковым расположением электронов по орбитам, но с различным распределением спинов).

Метод валентных структур

Мы ограничимся, естественно, синглетными состояниями, связанными с возбуждением облака π-электронов, но не будем рассматривать структур, возникающих при возбуждении электронов у отдельных атомов. Это эквивалентно включению в рассмотрение лишь тех ионных структур, которые содержат не более чем по одному минусу или плюсу на один центр.

Рассмотрим проблему $2n$ делокализованных электронов среди $2n$ центров. Путь k центров (где $k \leqslant n$) несут по одному лишнему электрону. Это можно осуществить C_{2n} способами. Тогда на остальных $2n-k$ центрах должны разместиться k положительных зарядов по одному на центр. (C^k_{2n-k}). Оставшиеся $2n-2k$ центров будут связаны ковалентно, и число линейно независимых спиновых функций, отвечающих попарному насыщению спинов $2n-2k$ электронов, делокализованных среди $2n-2k$ центров, можно определить по известной формуле

$$\frac{(2n-2k)!}{(n-k)!\,(n-k+1)!}$$

Очевидно, что число способов, какими можно осуществить структуру с k минусами и k плюсами, будет равно

$$C^k_{2n}C^k_{2n-k}\frac{(2n-2k)!}{(n-k)!\,(n-k+1)!}=\frac{(2n)!}{(k!)^2\,(n-k)!\,(n-k+1)!}. \qquad (1)$$

Суммируя (1) по k от $k=0$ до $k=n$, мы получим общее число канонических структур, включая все ионные структуры, отвечающие синглетным состояниям молекулы. Эта величина определит и порядок векового определителя, а отсюда и число N его корней:

$$N=(2n)!\sum_{k=0}^{n}\frac{1}{(k!)^2\,(n-k)!\,(n-k+1)!}. \qquad (2)$$

Метод молекулярных орбит

Рассмотрим опять проблему $2n$ электронов среди $2n$ центров. При решении по методу молекулярных орбит мы получим $2n$ орбит, на каждой из которых может находиться максимум два электрона. Пусть число неспаренных электронов (занимающих каждый по орбите) будет $2l$. Число оставшихся спаренных электронов равно $2n - 2l$ и они займут $n - l$ орбит. $n - l$ орбит можно выбрать среди $2n$ орбит C_{2n}^{n-l} способами. $2l$ неспаренных электронов можно распределить среди $n+l$ орбит C_{n+l}^{2l} способами.

Синглетное состояние осуществляется $2l$ электронами. Поскольку мы пользуемся антисимметризованными функциями состояний, следует определить число различных способов попарного насыщения спинов $2l$ электронов, фиксированных на $2l$ орбитах. Легко видеть, что задача поставлена так же, как в методе валентных структур, но роль атомов играют орбиты. Это число равно числу линейно независимых спиновых функций, отвечающих попарному насыщению $2l$ электронов. И общее число синглетных состояний с $2l$ неспаренными электронами равно:

$$C_{2n}^{n-l} C_{n+l}^{2l} \frac{(2l)!}{l!\,(l+1)!} = \frac{(2n)!}{[(n-l)!]^2\, l!\,(l+1)!}. \qquad (3)$$

Суммируя от $l = 0$ до $l = n$, мы получим число различных синглетных состояний в методе молекулярных орбит:

$$N = (2n)! \sum_{l=0}^{n} \frac{1}{[(n-l)!]^2\, l!\,(l+1)!} = (2n)! \sum_{k=0}^{n} \frac{1}{(k!)^2\,(n-k)!\,(n-k+1)!}. \qquad (4)$$

Таким образом, в методе молекулярных орбит с антисимметризованными функциями уровней* мы получили в результате решения то же число синглетных состояний, что и по методу валентных структур с учетом ионных структур.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
29.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Herzfeld, Chem. Rev., **41**, 233, 1947.

---

* Без антисимметризации функций уровней в правой части формулы (3) отсутствовал бы множитель $\frac{(2l)!}{(l+1)l!}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА С БРОМОМ

В. Кокочашвили

В основном теория теплового взрыва была развита Семеновым [1] и Франк-Каменецким [2]. Эта теория проверялась на мономолекулярных реакциях. Представляло интерес дать экспериментальное обоснование теории теплового взрыва на примере реакции с неразветвленной цепью. Их скорость быстро достигает постоянного значения; следовательно, явления воспламенения в смесях с неразветвленными цепями должны возникнуть лишь в результате теплового фактора.

Явления самовоспламенения смесей водорода с бромом наблюдалось Загулиным [3], однако следует подчеркнуть, что получение прямой в координатах $\lg P$ и $\frac{1}{T}$ не может служить характерным различием цепного или теплового взрыва.

Для того чтобы доказать тепловой характер взрыва, следовало получить количественное согласие между экспериментом и теорией Семенова и Франк-Каменецкого, при этом надлежало объяснить явление, которое казалось аномальным — наилучшая воспламеняемость смеси с избытком брома, тогда как наибольшая скорость наблюдается в смесях с избытком водорода. Отметим, что для аналогичной реакции водорода с хлором, где также наблюдается легкая воспламеняемость смесей с избытком хлора, Семенов подобрал соответствующее выражение для скорости реакции: $W = K\,[H_2]\,[Cl_2]^2$. В случае смеси водорода с бромом нам удалось найти естественное объяснение смещению максимума при учете влияния состава на физические свойства (теплопроводность).

Исследование теплового взрыва позволило нам получить результаты методически более просто, чем в исследовании Боденштейна в запаянных трубках.

Методика исследования

В химической кинстике к настоящему времени разработано несколько методов определения температуры самовоспламенения взрывчатых газовых смесей, из которых отметим наиболее существенные, широко применяемые на практике.

1) Метод нагретых потоков газа (Диксон) [4], 2) метод быстрого прогрева газа (Гиншельвуд. Томсон) [5], 3) метод струи (Митчерлих) [6], 4) метод адиабатического сжатия (Фальк, Кессель) [7, 8] и 5) метод напуска газа.

Для изучения зависимости между критическим давлением и температурой самовоспламенения наиболее широко применяемый метод заключается в впуске газовой смеси в нагретый и предварительно эвакуированный реакционный сосуд, после чего наблюдают наличие или отсутствие воспламенения. При постоянной температуре, поддерживаемой терморегуляторами, через кран с широким отверстием (которое обеспечивает почти мгновенное выравнивание давлений в перепускном и реакционном сосудах) при различных начальных давлениях быстро впускают газовую смесь в реакционный сосуд.

Этот метод благодаря турбулентному движению газа при его впуске обеспечивает как мгновенное прогревание газовой смеси до температуры стенок реакционного сосуда, так и совершенно определенный состав и однородность впускаемой газовой смеси.

Изменяя начальное давление в перепускном сосуде, опытным путем находят критическое давление при постоянной температуре, которое затем пересчитывают на истинное давление с учетом температурной поправки. Этот метод дает вполне воспроизводимые результаты.

Только в некоторых случаях при пользовании методом напуска в эвакуированный реакционный сосуд, ввиду столкновения газа со стенками сосуда, происходит силь-

ное сжатие, которое иногда приводит к взрыву, как это имело место в опытах Уайта и Прайса [9], пользовавшихся аналогичной методикой.

В сравнении с другими методами исследования критических температур самовоспламенения метод напуска газа имеет ряд преимуществ. Поэтому он нашел наиболее широкое применение в исследованиях такого рода. Рядом исследователей [10—16] была показана хорошая воспроизводимость результатов, соответствие опытных данных с уравнением Семенова и отсутствие какой-либо зависимости постоянной A от условий опыта.

Для исследования условий самовоспламенения нами были взяты смеси с различным соотношением водорода и брома, которые в некоторых случаях разбавлялись азотом, кислородом или бромистым водородом. Водород получался электролизом 10%-ного раствора едкого кали. Следы кислорода выжигались в печи с платинированным асбестом, после чего водород подвергался осушке в ловушке с жидким воздухом.

Бром многократно промывался водой и затем растворялся в концентрированном растворе бромистого кальция, разбавлением которого большим количеством воды выделялся свободный бром. После отделения от слоя водного раствора бром взбалтывался с гранулированным хлористым и бромистым кальцием и возогнанной пятиокисью фосфора. Высушенный и освобожденный от хлора бром перегонялся в колбе в струе сухого углекислого газа. Для окончательной очистки бром подвергался дробной перегонке из ряда ловушек, причем для опытов бралась средняя фракция.

Центральную часть установки составлял сосуд, выполняющий роль перепускного, снабженный мембранным манометром, который посредством шлифа соединялся с реакционным сосудом из дюробакса, помещенным в электрическую печь. Реакционный сосуд сообщался с перепускным краном с широким отверстием ($d = 6$ мм), который при объеме первого в 42,6 см³ обеспечивал при впуске газов почти мгновенное выравнивание давлений за 0,001 сек. Для уменьшения вредного объема реакционного сосуда путь до перепускного сосуда был сделан возможно коротким. Для быстрого выравнивания давлений в обоих сосудах объем перепускного во много раз превышал объем реакционного сосуда. Изменяя давление газа в перепускном сосуде до впуска в эвакуированный реакционный сосуд, мы тем самым изменяли конечное давление, которое устанавливается после соединения обоих сосудов по открытии крана. Температура электрической печи поддерживалась постоянной.

Ввиду того что упругость паров брома при комнатной температуре сравнительно мала (около 150 мм) и составлять смеси нужных давлений было невозможно, температура рабочей комнаты поддерживалась нами около 40° С (упругость паров брома при 40° С соответствовала приблизительно 400 мм Hg).

Результаты исследования области самовоспламенения бромо-водородных смесей

В первую очередь нами была изучена область самовоспламенения смесей водорода с бромом по их составу при различных температурах. Для этой цели предварительно заготовлялись смеси водорода с бромом с различным соотношением компонентов и находилась граница самовоспламенения по составу. В зависимости от давления смеси и температуры воспламенения получалась яркая или бледная вспышка, цвет которой существенно зависит от общего давления газов. В зависимости от давления газа и температуры реакционного сосуда цвет менялся от фиолетового до желто-зеленого, напоминающего температурное свечение брома. Фиолетовая вспышка наблюдалась в том случае, когда давление смеси чуть превышало критическое значение P_m. При больших концентрациях брома получалась красная вспышка.

Врывное давление P_m можно сравнительно точно фиксировать. Достаточно снизить давление на 1—2 мм, как воспламенение уже не наступает. Результаты опытов по определению самовоспламенения по составу при трех различных температурах изображены в виде кривых на рис. 1. По оси ординат отложены критические давления самовоспламенения, а по оси абсцисс — соответствующие составы смесей, выраженные в процентных соотношениях реагирующих компонентов.

Области самовоспламенения, как видно на рис. 1, имеют U-образный вид и смещены в область больших концентраций брома. Как ни удивительно на первый взгляд, но смесь, содержащая 2,5% водорода, еще воспламеняется, а смесь с содержанием водорода около 80% уже не воспламеняется.

Повышение температуры вызывает снижение кривой самовоспламенения в область меньших давлений. При всех трех температурах критическое давление P_m как функция процентного состава достигает минимума в смеси, содержащей 67% брома, т. е. получается та же закономерность, что и в случае самовоспламенения хлоро-водородных смесей, приведенная на рис. 2.

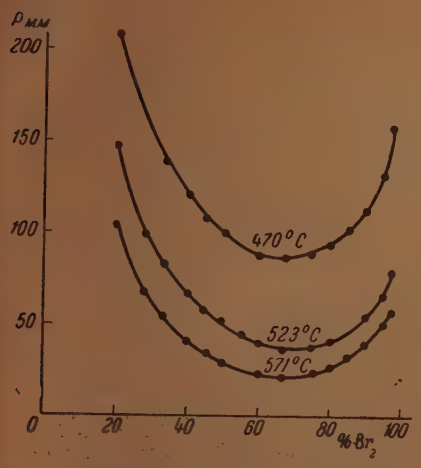


Рис. 1. Область воспламенения $H_2 + Br_2$

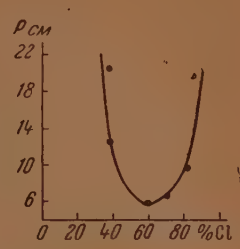


Рис. 2. Область самовоспламенения $H_2 + CO_2$

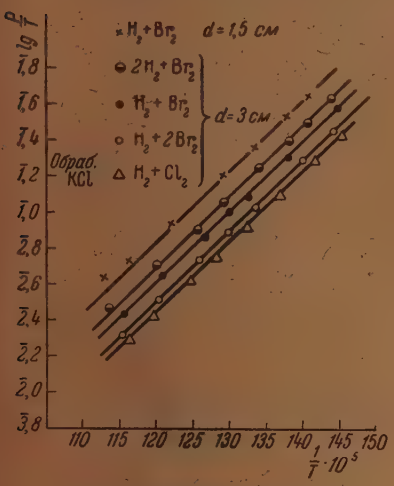


Рис. 4. Зависимость P от T

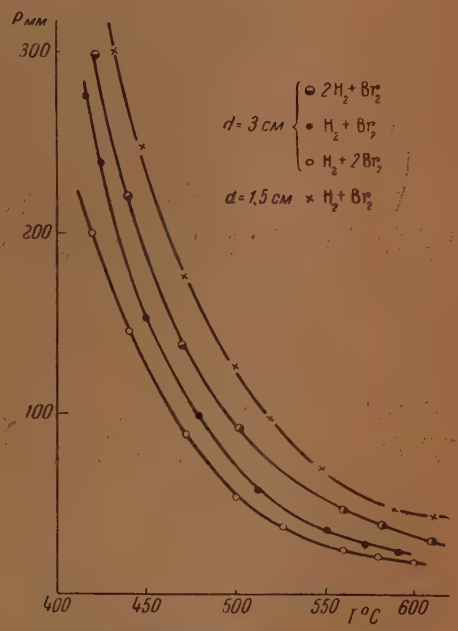


Рис. 3. Пределы самовоспламенения смесей брома с водородом

Аналогичным образом нами исследована зависимость критического давления P_m от температуры для трех различных смесей состава: $H_2 + 2Br_2$, $H_2 + Br_2$ и $2H_2 + Br_2$. Полученные пределы самовоспламенений изображены в виде кривых на рис. 3. На основании полученных кривых нами были построены кривые в координатах $\lg P/T$ и $1/T$. Как видно из рис. 4, точки хорошо ложатся на прямую, как это и следовало ожидать

из зависимости, установленной Семеновым. Из того факта, что наклон всех трех прямых одинаков, следует, что постоянная A в изученном нами интервале концентраций сохраняет постоянное значение, равное 4000.

Влияние уменьшения диаметра сосуда

Сильное влияние уменьшения диаметра сосуда на пределы самовоспламенения известно не только для реакций с разветвляющимися цепями, но и для реакций с неразветвляющимися, каковой является, например, реакция между хлором и водородом. Согласно теории Семенова, цепи обрываются при соприкосновении со стенками сосуда за счет адсорбции активных центров, которые в адсорбированном состоянии рекомбинируют друг с другом. Полученные молекулы, десорбируясь за счет теплоты рекомбинации, освобождают место для последующей адсорбции. Длина цепи определяется диффузией активных центров к стенкам сосуда. Чем меньше путь, т. е. диаметр сосуда, тем короче цепи и тем при более высоком давлении будет наступать самовоспламенение. С этой точки зрения интересно проследить за влиянием уменьшения диаметра сосуда на пределы самовоспламенения брома с водородом, что и было проделано нами на случае сосуда с вдвое меньшим диаметром. Как можно видеть на рис. 3, уменьшение диаметра повышает и суживает предел самовоспламенения стехиометрической бромо-водородной смеси. Для сравнения на том же рисунке приводим кривую предела самовоспламенения, полученную в сосуде диаметром в 3 см, сделанного из того же материала.

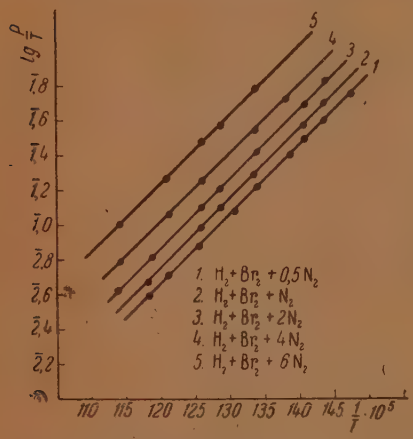


Рис. 5. Влияние разбавления азотом на пределы самовоспламенения $H_2 + Br_2$

Кривая пределов самовоспламенения, полученная в узком сосуде, также хорошо подчиняется уравнению Семенова, и в координатах $\lg P/T$ и $1/T$ дает прямую, наклон которой с осью абсцисс соответствует значению A, равному также 4000 (рис. 4).

Влияние обработки сосуда хлористым калием

Для подробного исследования явления самовоспламенения бромо-водородных смесей мы изучили влияние обработки реакционного сосуда на пределы.

Реакционный сосуд промывался раствором хлористого калия и сушился под вакуумом. Результаты даны на рис. 5 в виде кривой; для сравнения приведена также кривая предела самовоспламенения смеси брома с водородом в том же сосуде до его обработки хлористым калием. Для этих опытов была взята стехиометрическая смесь брома с водородом.

Из приведенной кривой на рис. 4, следует, что обработка поверхности реакционного сосуда хлористым калием вызывает понижение и расширение предела самовоспламенения бромо-водородной смеси. Это явление снижения предела легко объяснить, допустив меньшую адсорбционную способность хлористого калия и более полное отражение активных центров с поверхности кристалликов KCl в сравнении с поверхностью стекла.

Аналогичные результаты с гремучим газом с более значительным эффектом были получены Кесселем [17], а также Налбандяном и Бироном [18].

Полученная кривая самовоспламенения в координатах $\lg P/T$ и $1/T$ также дает прямую с тем же значением A.

Действие различных примесей на пределы самовоспламенения смесей водорода с бромом

С целью выяснения природы самовоспламенения бромо-водородной смеси нами было изучено влияние различных примесей на пределы самовоспламенения стехиометрической смеси.

1. Влияние разбавления азотом на пределы самовоспламенения. Наблюдения над действием примеси азота на пределы самовоспламенения стехиометрической смеси брома с водородом проводились нами в сосуде из дюробакса диаметром в 3 см. Для выяснения роли азота нами были приготовлены смеси со следующим содержанием азота: $H_2 + Br_2 + 0{,}5N_2$; $H_2 + Br_2 + N_2$; $H_2 + Br_2 + 2N_2$; $H_2 + Br_2 + 4N_2$ и $H_2 + Br_2 + 6N_2$.

Пользуясь методом напуска газа в нагретый эвакуированный сосуд, нами были получены критические давления самовоспламенения в интервале температуры от 400 до 600° С. На рис. 5 пределы самовоспламенения азотсодержащих смесей изображены в координатах $\lg P/T$ и $1/T$.

2. Влияние HBr на пределы самовоспламенения смесей брома с водородом. Бромистый водород получался испарением из его водного раствора с последующей конденсацией в ловушке, погруженной в жидкий воздух. Дробной перегонкой бромистый водород освобождался от примесей, следов брома и воды.

Для выяснения действия бромистого водорода на пределы самовоспламенения HBr прибавлялся к стехиометрической смеси брома и водорода в количестве 1, 2, 5 и 10%. Исследование пределов самовоспламенения происходило описанным выше методом в том же сосуде. Полученные данные о действии бромистого водорода на пределы самовоспламенения изображены в виде кривой на рис. 6.

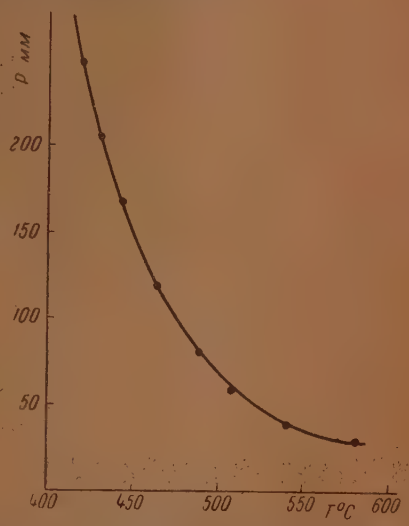


Рис. 6. Влияние HBr (10%) на пределы самовоспламенения $H_2 + Br_2$

3. Влияние кислорода на пределы самовоспламенения. Исследование кинетики, а также самовоспламенения тройных смесей представляет интересную задачу химической кинетики, которая в основном еще не разработана. Тем более представляла интерес тройная система $H_2 + Br_2 + O_2$. В отличие от добавок, ранее исследованных, кислород сам способен реагировать с водородом. Теплота реакции между кислородом и водородом в 2,5 раза больше, чем в случае реакции водорода с бромом, так что при избытке кислорода при равновесии весь водород должен соединиться с кислородом, но не с бромом. Ввиду возможности двух параллельных реакций система слишком сложна, и мы не ставили своей задачей полностью и количественно исследовать эту систему. Экспериментальные данные нанесены в виде точек на рис. 7. На этом же рисунке приведены кривые самовоспламенения в чистых системах $H_2 + Br_2$ и $H_2 + O_2$.

Отметим, что при содержании 10% кислорода и больше резко увеличи-

вается яркость вспышки и звук, не наблюдавшийся при самовоспламенении смесей водорода с бромом.

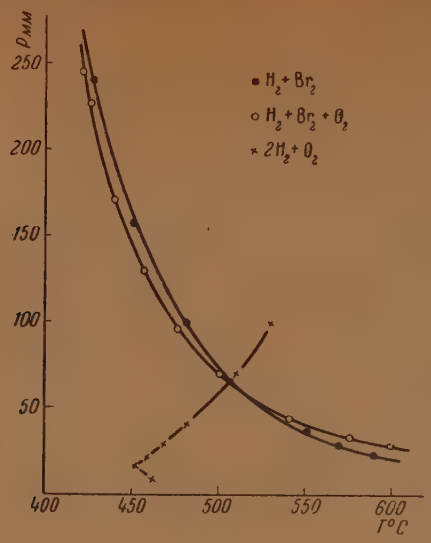


Рис. 7

Выражаю благодарность Н. Н. Семенову и Я. Б. Зельдовичу за внимание и помощь в работе.

Выводы

1. В начальной стадии очевидно идет реакция между водородом и бромом, что видно из кривой, согласно которой на нее мало влияет кислород.

2. Появление стука и яркость вспышки делает вероятным, что тепловая вспышка, зависящая от воспламенения $H_2 + Br_2$, в последующем при высокой температуре приводит к реакциям $H_2 + O_2$ и $2HBr + O_2$ с образованием H_2O и Br_2.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
24.III.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1934.
2. Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим., **6**, 737, 1939.
3. Загулин, Z. phys. Chem., (B) **1**, 275, 1928.
4. Dixon, Trans. Farad. Soc., **22**, 271, 1926.
5. Hinshelwood a. Thompson, Proc. Roy. Soc., **129**, 434, 1920.
6. Mitscherlich, Ber., **26**, 339.
7. Falk, J. Amer. Chem. Soc., **18**, 1517, 1916.
8. Kessel, Ann. d. Phys. **4**, 51, 658, 1916.
9. White a. Price, J. Chem. Soc., **123**, 2720, 1920.
10. Н. Н. Семенов и Рябинин, Z. phys. Chem., (B) **1**, 19, 1928.
11. Копп, Ковальский, Загулин и Семенов, Z. phys. Chem., (B) **1**, 19, 1928.
12. Bone a. Hill, Proc. Roy. Soc., **129**, 434, 1930.
13. Taffanel et Le Floch, C. R., **156**, 1554, 1913.
14. Manson a. Wheeler, J. Chem. Soc., **121**, 2070, 1922.
15. Нейман и Сербинов, Журн. физ. хим., **3**, 175, 1932.
16. Ковальский, Z. phys. Chem., (B) **2**, 56, 1930.
17. Kessel a. Storch, J. Am. Ch. Soc., **57**, 672, 1935.
18. Налбандян и Бирон, Журн. физ. хим., **9**, 132, 1937.

ТЕОРИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА РЕАКЦИИ С НЕРАЗВЕТВЛЕННЫМИ ЦЕПЯМИ. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ $H_2 + Br_2$

В. Кокочашвили

Реакция водорода с бромом является цепной реакцией с неразветвленными цепями. В результате исследования Боденштейна и Линда известна зависимость скорости реакции от температуры. Механизм протекания реакции в настоящее время хорошо изучен, причем известны все элементарные стадии этой реакции. На основании сказанного можно утверждать, что механизм этой реакции при более высоких температурах не может претерпевать существенных изменений. Это дает возможность экстраполировать скорость реакции до высоких температур.

Механизм реакции в случае неразветвленных цепей не приводит к цепному взрыву. Взрыв, т. е. самовоспламенение, может наступить только в результате повышения температуры вследствие выделения теплоты реакции. Другими словами, в случае бромо-водородной смеси может происходить лишь тепловой взрыв.

Первым качественным подтверждением этого является отсутствие заметного периода индукции взрыва даже вблизи предела. Период индукции можно считать характерным признаком автокаталитических реакций и реакций с разветвляющимися цепями.

Ниже будут обсуждены с точки зрения теории теплового взрыва основные, найденные нами на опыте закономерности.

Тепловой взрыв связан с соотношением между скоростью выделения тепла при химической реакции и теплоотдаче. Последняя зависит от теплопроводности реакционной смеси.

1. Механизм реакции и скорость выделения тепла

Наши представления о механизме реакции водорода с бромом сводятся к следующему:

I. Атомы брома находятся в равновесии с молекулами Br. Концентрация атомов брома $[Br]=K\sqrt{[Br_2]}$; K может быть вычислена с хорошей степенью точности с помощью статистической механики в согласии с опытом.

Равновесие устанавливается в результате диссоциации и рекомбинации атомов брома в газовой фазе и на стенках сосуда; при изотермической реакции концентрация атомного брома не зависит от конкретного механизма диссоциации или рекомбинации.

В присутствии водорода атомный бром вступает в реакцию, при этом, однако, атомный бром появляется в том же количестве; поэтому концентрация атомного брома не отличается от равновесной в системах $H_2 + Br_2$.

II. Атомный бром реагирует с молекулярным водородом

$$H_2 + Br \rightarrow HBr + H;$$

образующийся атомный водород весьма быстро реагирует с молекулярным бромом, регенерируя атомы брома.

Исходя из этих соображений и пренебрегая обратной реакцией, мы

получаем выражение для скорости стационарной реакции при установившейся концентрации атомов брома:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_2 \sqrt{K}[H_2]\sqrt{[Br_2]}. \quad (1)$$

Таким образом, скорость реакции достигает максимума в смеси $2H_2 + Br_2$ в связи с тем, что порядок реакции по водороду вдвое больше, чем по брому. Энергия активации равна сумме энергии активации реакции $Br + H_2$ (17,5 ккал) и теплоты образования одного атома брома, т. е. половины D_{Br_2}.

Окончательно численное значение скорости выделения тепла в смеси, не содержащей HBr, дается формулой

$$6{,}6 \cdot 10^3 \cdot P^{3/2} e^{-\frac{39800}{RT}} [H_2{}^0/_0]\sqrt{[Br_2{}^0/_0]}, \quad (2)$$

в которой P — общее давление газовой смеси, выраженное в миллиметрах ртутного столба, $[H_2{}^0/_0]$ и $[Br_2{}^0/_0]$ — процентное содержание водорода и брома в смеси. Численные константы получены по известному тепловому эффекту реакции и по измерениям Боденштейна и Линда скоростей реакции при различных температурах. Теплота активации 40 000 Боденштейна и Линда относится к скорости реакции при постоянных концентрациях водородаи брома: приведенная выше формула, в которой стоит давление смеси, справедлива вблизи 700 — 800 К.

2. Теплоотдача реагирующей смеси

При рассмотрении теплового взрыва Н. Н. Семенов считает скорость теплоотдачи пропорциональной разности температур реагирующего газа и поверхности сосуда. Н. Н. Семенов предполагал, что здесь имеет место конвекция и не вычислял абсолютного значения теплоотдачи при данной разности температур.

Д. А. Франк-Каменецкий показал, что в обычных лабораторных условиях при не высоких давлениях и не слишком больших размерах реакционного сосуда конвекция не играет сколько-нибудь заметной роли, так что теплоотдача реагирующего газа определяется молекулярной теплопроводностью газа. Поток тепла через единицу поверхности по закону Фурье равен $\lambda \frac{dT}{dr}$, где λ — коэффициент теплопроводности газа, а $\frac{dT}{dr}$ — градиент у поверхности. При данной форме кривой распределения температуры в сосуде по порядку величины $\frac{dT}{dr} = M \frac{T_{газ} - T_{ст}}{d}$, где M — численный множитель порядка единицы, равный, согласно Франк-Каменецкому, 5,4 для цилиндрического сосуда. Путем более сложных расчетов с подробным рассмотрением распределения температуры в сосуде при химической реакции Франк-Каменецкий нашел точное значение численного множителя M.

Полное количество тепла, отдаваемое взрывчатой смесью в единицу времени, найдем, умножая количество тепла, отдаваемое единицей поверхности, на величину поверхности сосуда. Для сосуда, имеющего форму вытянутого цилиндра, достаточно рассмотреть величину боковой поверхности, равной πdh. Окончательно получим для скорости теплоотдачи

$$G_- = \pi h \lambda \cdot M (T_{газ} - T_{ст}). \quad (3)$$

В выражение G_- входит коэффициент теплопроводности λ.

3. Коэффициент теплопроводности брома и его смесей

В литературе отсутствуют данные о теплопроводности паров брома и смесей брома с водородом. Эти величины можно найти с помощью кинетической теории газов.

Согласно Траутцу, вязкость паров брома

$$\eta_{Br_2} = \frac{0{,}2158 \cdot 10^{-4} \sqrt{T}}{1 + \frac{460}{T}}.$$

Воспользуемся критерием Прандтля:

$$\frac{c_p \eta}{\lambda} = \mathrm{Pr},$$

где c_p — удельная теплоемкость на единицу веса. Для двухатомных газов $\mathrm{Pr} \approx 0{,}73$. Молекулярную теплоемкость c_p брома найдем по приведенному у Льюиса содержанию энергии Br_2.

Для интервала 600—1000° К имеем

$$c_p = \frac{8610 - 5020}{1000 - 600} = 9 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 0{,}056 \text{ кал.}$$

Для теплопроводности брома получим

$$\lambda = \frac{c_p \eta}{\mathrm{Pr}} = \frac{0{,}056}{0{,}73} \cdot \frac{0{,}2158 \cdot 10^{-4} \sqrt{T}}{1 + \frac{460}{T}} = 1{,}65 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{T}}{1 + \frac{460}{T}}.$$

Коэффициент теплопроводности водорода

$$\lambda_T = 3{,}8 \cdot 10^{-4} \frac{273 + 94}{T + 94} \left(\frac{T}{273}\right)^{3/2}.$$

Вычисленные таким образом теплопроводности водорода и брома для интересующих нас температур помещены в таблице:

$T°$	600	800	1000
λ_{Br_2}	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	$2{,}97 \cdot 10^{-5}$	$3{,}58 \cdot 10^{-5}$
λ_{H_2}	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$	$7{,}8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$

Теплопроводность смесей двух компонент, сильно различающихся по теплопроводности, близко следует закону линейной интерполяции в логарифмической шкале, проверенному нами на смесях водорода с азотом, для которых теплопроводность хорошо изучена. Для интересующего нас случая интерполяционный закон может быть записан так:

$$\lg \lambda_{см} = \frac{[H_2\%]}{100} \lg \lambda_{H_2} + \frac{[Br_2\%]}{100} \lg \lambda_{Br_2}. \qquad (4)$$

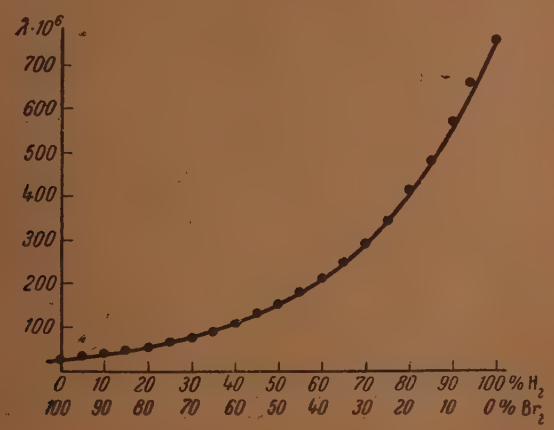


Рис. 1. Зависимость теплопроводности от % H_2

Приводим кривую теплопроводности смесей различного состава, вычисленную по этому закону для 800° К (рис. 1).

При изменении температуры абсолютное значение теплопроводности меняется, но вид кривой остается практически постоянным.

4. Теория теплового взрыва и критические условия воспламенения

Согласно представлениям Н. Н. Семенова для стационарной медленной реакции без воспламенения должно выполняться условие равенства скорости выделения и скорости отвода тепла

$$G_+(T_{\text{газ}}) = G_- T_{\text{газ}},\ T_{\text{ст}}. \tag{5}$$

При достаточно низкой температуре стенки это — уравнение относительно $T_{\text{газ}}$, которое дает температуру газа в ходе медленной реакции. При температуре стенки выше температуры воспламенения уравнение (5) не имеет решения. При любом значении $T_{\text{газ}}$ $G_+ T_{\text{газ}} > G_- T_{\text{газ}}$, что обозначает, что в ходе реакции температура газа непрерывно повышается, так как выделение тепла превышает отвод тепла. Наконец, на пределе воспламенения кривые теплоприхода и теплоотвода касаются в одной точке, так что одновременно выполняются два уравнения

$$G_+(T_{\text{газ}}) = G_-(T_{\text{газ}},\ T_{\text{ст}}) \tag{6}$$

и

$$\frac{dG_+}{dT_{\text{газ}}} = -\frac{dG_-}{dT_{\text{газ}}}. \tag{7}$$

Исключая из этих двух уравнений $T_{\text{газ}}$, получим уравнение для критического значения $T_{\text{ст}}$, т. е. температуру, при которой начинается самовоспламенение.

Пренебрегая зависимостью G_+ от температуры, кроме экспоненциальной, получим вместо уравнений (6) и (7)

$$b \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = c\,(T_{\text{газ}} - T_{\text{ст}}) \tag{8}$$

или

$$\frac{E}{RT} \cdot b \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = c, \tag{8a}$$

откуда найдем

$$T_{\text{газ}} - T_{\text{ст}} = \frac{RT^2_{\text{газ}}}{E} \cong \frac{RT^2_{\text{ст}}}{E};\quad e^{-\frac{E}{RT}} \cong e^{-\frac{E}{\left(T_{\text{ст}} + \frac{RT^2_{\text{ст}}}{T_{\text{газ}}}\right)R}} \cong e \cdot e^{-\frac{E}{RT_{\text{ст}}}}. \tag{9}$$

Наибольшая возможная разность температуры газа и температуры стенки равна характеристической величине $\frac{RT^2_{\text{ст}}}{E}$. Эта величина мала по сравнению с абсолютной температурой: так, при $T = 700°$ К, $\frac{RT^2}{E} = 2 \cdot 700^2/40\,000 = 25°$. Повышение температуры газа на эту характеристическую величину увеличивает скорость реакции в e раз по сравнению со скоростью реакции при $T_{\text{ст}}$.

Критическое условие взрыва, к которому приходит Франк-Каменецкий, в наших обозначениях может быть записано так:

$$G_+(T_{\text{газ}}) = e \cdot G_+(T_{\text{ст}}) = G_-\left(T_{\text{газ}} = T_{\text{ст}} + \frac{RT^2_{\text{ст}}}{E},\ T_{\text{ст}}\right). \tag{10}$$

Таким образом, при исключении $T_{газ}$ из (6) мы должны подставить

$$G_+(T_{газ}) = e \cdot G_+(T_{ст}), \tag{11}$$

$$T_{газ} = T_{ст} + \frac{RT_{ст}^2}{E}; \tag{12}$$

что даст окончательное уравнение для определения $T_{ст}$ (т. е. критическое условие для температуры воспламенения)

$$G_+(T_{ст}) = \frac{1}{e} G_-\left(T_{ст} + \frac{RT_{ст}^2}{E} T_{ст}\right). \tag{13}$$

Подставив в это уравнение выписанные выше выражения G_+ и G_- (ниже, опуская индекс ст, будем обозначать температуру воспламенения T), получим:

$$6{,}6 \cdot 10^3 P^{3/2} e^{-\frac{40\,000}{RT}} [H_2\%] \sqrt{[Br_2\%]}\, \frac{\pi d^2 h}{4} = \frac{1}{e} \pi h \lambda M \frac{RT^2}{40\,000}. \tag{14}$$

$$\frac{40\,000}{RT^2} \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot 6{,}6 \cdot 10^{3/2} P^{3/2} e^{-\frac{40\,000}{RT}} [H_2\%] \sqrt{[Br\%]}\, \frac{d^2}{4} = \frac{M}{e} = 2. \tag{15}$$

Величина λ, входящая в уравнение, дана в предыдущем параграфе. Полученное нами уравнение дает возможность вычислить как абсолютную величину T, так и все зависимости между температурой, давлением, составом и размером сосуда на пределе воспламенения.

5. Расчет абсолютного значения температуры воспламенения

Произведем расчет температуры воспламенения по вышеприведенной формуле для одного типичного случая: стехиометрической смеси (50% H_2 и 50% Br_2) при давлении 150 мм Hg в сосуде диаметром в 3 см.

Для этой смеси $\lambda = 153 \cdot 10^6$ при $T = 800°$ (температура воспламенения нам не известна, однако теплопроводность слабо зависит от температуры; таким образом, ошибка, которую мы совершаем, невелика и впоследствии мы ее исправим по методу последовательных приближений).

Подставляя значения λ, P, $[H_2\%]$, $\sqrt{[Br_2\%]}$, d и R в уравнение (15), получим окончательно следующее уравнение для определения температуры воспламенения:

$$\frac{1}{T^2} 10^{-\frac{8\,750}{T}} = 1{,}6 \cdot 10^{-18}; \tag{16}$$

прологарифмировав, приведем его к следующему виду:

$$T = \frac{8\,750}{17{,}8 - 2 \lg T}.$$

В этом виде уравнение легко решается методом последовательных приближений и дает следующее значение:

$$T = 725°K.$$

Повторим тот же расчет, взяв значение теплопроводности при 725° K. Теплопроводность смеси при 725° на 7% меньше, чем при 800°. Исправленное уравнение для температуры воспламенения имеет вид:

$$T = \frac{8\,750}{17{,}83 - 2 \lg T}$$

и дает значение температуры $T = 722°$ К, экспериментальное значение: 450°С = 723° К. Согласие гораздо лучшее, чем можно ожидать, и не оставляет сомнений в тепловом характере взрыва.

Безотносительно к тому, возможны ли в смеси водорода с бромом другие причины, могущие повлечь за собой взрыв (взаимодействие цепей), выделение тепла при реакции с неразветвленными цепями при $T = 450°$ С должно повлечь за собой нарушение теплового режима, которое и наблюдается на опыте.

6. Влияние состава на самовоспламенение смесей водорода с бромом

Для доказательства того, что достигнутое выше согласие не случайно, следует рассмотреть также воспламенение других смесей, т. е. необходимо выяснить, согласуется ли зависимость критических условий от различных факторов с теорией. Мы уже упоминали о характерном для смесей галоидов с водородом (хлор с водородом, бром с водородом) облегчении воспламеняемости при избытке галоида. Между тем максимальная скорость реакции достигается в смесях с избытком водорода. На первый взгляд здесь имеется неразрешимое противоречие. В случае водорода с хлором Н. Н. Семенов предложил кинетическое выражение

$$W = k[H_2][Cl_2]^2.$$

Мы попытаемся объяснить это явление в исследованном случае водорода с бромом, не отказываясь при этом от приведенных кинетических закономерностей.

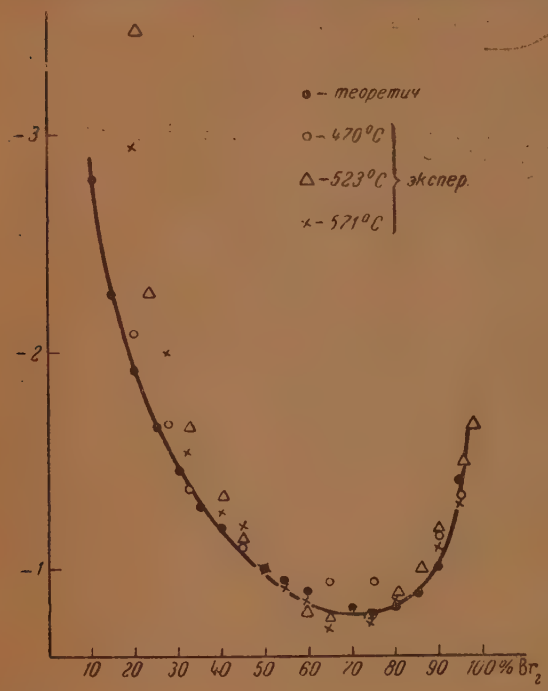


Рис. 2. Зависимость давления самовоспламенения от состава смеси

Существенно учесть, что теплопроводность смеси сильно зависит от ее состава. Найдем теоретическую формулу кривой давление — состав при $T = \text{const}$. В этом случае, объединяя в одну константу все величины, зависящие от температуры, получим для интересующей нас кривой уравнение

$$\frac{P^{3/2}[H_2]\sqrt{[Br_2]}}{\lambda} = \text{const}, \tag{17}$$

$$P = \frac{\lambda^{2/3}}{[H_2]^{2/3}[Br_2]^{1/3}}\,\text{const}. \tag{17a}$$

Для сопоставления этой формулы с опытом на рис. 2 отложено в зависимости от состава смеси давление воспламенения, отнесенное к давлению

воспламенения смеси 50% H_2 + 50% Br_2. Как видно из рисунка, экспериментальные точки располагаются весьма близко к теоретической кривой; в частности, теоретическая кривая правильно описывает положение минимума кривой около 70—75% Br_2.

Такое хорошее согласие получилось благодаря учету изменения теплопроводности от состава. Расхождения могут быть связаны с выгоранием смеси в ходе напуска, с выгоранием во время периода индукции и, возможно, с неточностью интерполяционной формулы для теплопроводности, которой мы пользовались, но эти расхождения невелики и позволяют с уверенностью утверждать, что данное объяснение правильно*.

7. Влияние примесей

При рассмотрении влияния примесей (азота, бромистого водорода и кислорода) на пределы самовоспламенения смесей водорода и брома также необходимо учитывать их влияние на теплопроводность смеси.

Влияние примесей на предел самовоспламенения зависит, согласно тепловой теории, от влияния примеси на скорость выделения тепла, с одной стороны, и с другой — на скорость теплоотвода. Теплоемкость примеси при этом несущественна. Примером инертной примеси является азот.

Увеличение числа тройных столкновений, рекомбинирующих атомы брома, будет компенсироваться увеличением скорости диссоциации молекулярного брома. Как известно, при термической реакции атомы брома находятся в химическом равновесии с молекулярным бромом, причем степень диссоциации от присутствия других веществ не зависит. Мы можем ожидать поэтому, что при неизменном парциальном давлении брома и водорода присутствие азота не изменит скорости реакции; следовательно, и скорости выделения тепла.

Влияние азота на самовоспламенение зависит в таком случае от влияния его на отдачу тепла.

Теоретически вопрос о теплопроводности тройных смесей освещен мало.

Расчет показывает, что теплопроводность азота при 800° K составляет $\sim 12 \cdot 10^{-5}$ кал/см. сек. град, тогда как теплопроводность смеси 50% H_2 + 50% Br_2 равна по нашим оценкам $15 \cdot 10^{-5}$. Можно ожидать, что смешение двух газов приблизительно равной теплопроводности (N_2 и H_2 + + Br_2) даст смесь той же теплопроводности.

Таким образом, наш экспериментальный результат, согласно которому добавка азота оставляет постоянным парциальное давление стехиометрической смеси водорода с бромом на пределе, вполне согласуется с предположением о тепловом характере самовоспламенения.

Теплопроводность кислорода мало отличается от теплопроводности азота. Поэтому опытные данные, показывающие, что примесь кислорода также мало влияет на парциальное давление смеси H_2 + Br_2 на пределе, обозначают, что кислород не влияет заметно на скорость реакции соединения водорода с бромом, протекающей по механизму неразветвляющихся цепей.

В система H_2+O_2 взрыв происходит при более низкой температуре за счет разветвления цепей. Если мы будем рассматривать тройную смесь H_2+ Br_2+ O_2 как гремучий газ H_2+O_2 с примесью брома, то можно сказать, что наличие в системе брома, прекращающего разветвление це-

* Отметим, что ориентировочные вычисления для смеси водорода с хлором с учетом зависимости теплопроводности от состава смеси приводят к выводу, что наиболее легко воспламеняющаяся смесь должна содержать 75% Cl_2 и 25% H_2, если принять, что $W \sim [H_2]\sqrt{[Cl_2]}$. Таким образом, в этом случае нет необходимости для объяснения данных Загулина предполагать, что $W \sim [Cl_2]^2$.

пей, полностью устранит реакцию H_2+O_2. Отметим, что в опытах Боденштейна и Линда примесь воздуха не влияла на скорость реакции.

Влияние на предел самовоспламенения примеси бромистого водорода определяется частично уменьшением скорости реакции, отмеченным еще Боденштейном. Примесь 10% бромистого водорода к стехиометрической смеси водорода с бромом дает смесь состава 45% H_2+ 45% Br_2+ 10% HBr.

По формуле Боденштейна скорость реакции понизится вследствие добавки бромистого водорода в отношении

$$1+\frac{[HBr]}{10\,[Br]},$$

т. е. всего на 2,2% по сравнению со смесью без HBr с теми же парциальными давлениями водорода и брома. Теплопроводность бромистого водорода меньше, чем смеси водорода с бромом, поэтому добавка HBr может даже несколько понизить предел, что в некоторых опытах нами и наблюдалось.

8. Зависимость предельного давления самовоспламенения от температуры

Критическое условие самовоспламенения позволяет также установить зависимость критического давления самовоспламенения от температуры при постоянном составе смеси.

В первом приближении, пренебрегая всякой иной зависимостью от температуры, кроме экспоненциальной, и объединяя все постоянные величины, получим:

$$e^{-\frac{E}{RT}}\cdot P^{2/3}=\text{const}, \tag{18}$$

$$P=\text{const}\cdot e^{\frac{2/3\,E}{RT}}. \tag{18a}$$

Таким образом, следует ожидать экспоненциального падения критического давления с ростом температуры; температурный инкремент составляет при этом $^2/_3$ теплоты активации, т. е. 26 600 кал/моль.

Так как в действительности энергия активации Боденштейна и Линда относится к постоянной концентрации (т. е. постоянному отношению P/T), то элементарная теория дает

$$\ln\frac{P}{T}=\frac{2}{3}\cdot\frac{E}{RT}+\text{const} \tag{19}$$

или

$$\lg\frac{P}{T}=\frac{2}{3}\cdot\frac{E}{4{,}57\cdot T}+\text{const}=\frac{5\,800}{T}+\text{const}.$$

Качественно опыт дает вполне согласующуюся картину: с ростом температуры предельное давление быстро падает; отсутствует явление верхнего предела, мыса самовоспламенения, характерного для цепного взрыва.

Количественная обработка экспериментальных данных дает значение A, равное 4 000, в формуле

$$\lg\frac{P_m}{T}=\frac{A}{T}+B=\frac{4\,000}{T}+\text{const}. \tag{20}$$

Найденное нами значение A хорошо согласуется со значением, которое получил Загулин в ориентировочных опытах.

Как объяснить некоторое расхождение между экспериментальными данными, полученными нами в первом приближении, и теоретическим предсказанием?

При написании формулы (19) мы приняли за постоянные целый ряд членов, зависящих от температуры, по степенному (а не по экспоненциальному) закону. Член T^n перед экспонентом меняет эффективную теплоту активации на величину nRT; в выражении критического условия взрыва фигурирует, кроме экспонента, еще член RT^2 и λ, которая зависит от T, как $T^{0,75}$. Учитывая их, найдем $E_{эфф} = 40\,000 - 2{,}75RT = 35\,000$, так что из более точной теории следует выражение

$$\lg \frac{P}{T} = \frac{5\,100}{T} + \text{const}. \qquad (21)$$

Таким образом, и после уточнения теории остается некоторое расхождение между теоретической и экспериментальной зависимостью давления от температуры; при этом экспериментальная зависимость выражена слабее, чем теоретическая. Как мы видели, при 450°C и 150 мм имело место хорошее согласие абсолютного расчета с опытом. Температура 450°C близка к нижней границе исследованной области температур. Расхождение между теорией и опытом такое, что при высокой температуре взрыв происходит труднее (требуется более высокое давление), чем это следует из расчета. При наиболее высокой исследованной температуре (595°C) P — 25 мм (смесь $H_2 + Br_2$), так что

$$\left(\frac{P}{T}\right)_{595^\circ C} : \left(\frac{P}{T}\right)_{450^\circ C} = \frac{25}{868} : \frac{150}{723} = 0{,}14.$$

Эмпирическая зависимость (20) дает весьма близкое значение

$$\left(\frac{P}{T}\right)_{595} : \left(\frac{P}{T}\right)_{450} = 10^{\frac{4\,000}{868}} : 10^{\frac{4\,000}{723}} = 0{,}13.$$

Теоретическая зависимость (21) дает для того же интервала

$$\left(\frac{P}{T}\right)_{595} : \left(\frac{P}{T}\right)_{450} = 10^{\frac{5\,100}{868}} : 10^{\frac{5\,100}{723}} = 0{,}07.$$

Таким образом, при наиболее высокой температуре рассчитанное давление отличается от измеренного в 2 раза.

Побочные явления, затрудняющие воспламенение, связанные с методикой, в частности выгорание части смеси в ходе напуска, сильнее скажутся при низких давлениях, т. е. при более высоких температурах. Напротив, побочные влияния, облегчающие взрыв, в частности влияние гидравлического удара смеси при впуске, а также сжатие первых порций смеси, попавших в сосуд последующими порциями, скорее повлияют при высоком давлении, т. е. при низкой температуре. Оба фактора влияют в сторону уменьшения наблюдаемого температурного инкремента.

За ценные указания и помощь в работе выражаю благодарность Н. Н. Семенову и Я. Б. Зельдовичу.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

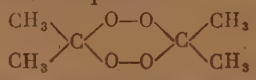
Поступила
24.III.1948

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ДИИЗОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

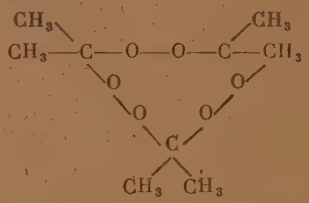
В. А. Молодовский и М. Б. Нейман

Известно, что диизопропиловый эфир обладает склонностью к самопроизвольному окислению кислородом воздуха. Изучение этого процесса представляет большой интерес. Причина частых взрывов, наблюдающихся при перегонке окисленного эфира, приписывается наличию в нем перекисей [1,2]. Между тем, до настоящего времени процесс окисления диизопропилового эфира молекулярным кислородом исследован мало, особенно с точки зрения кинетики реакции.

Кловер [3] считает, что при самоокислении диизопропилового эфира образуется димерная перекись строения

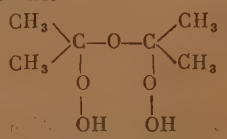


Акри и Галлер [2] выделили из окисленного на воздухе диизопропилового эфира кристаллическое вещество, обладающее свойствами тримолекулярной перекиси ацетона:



Эта перекись впервые была получена Вольфенштейном [4].

Иванов [5], окисляя диизопропиловый эфир фотохимически при 50° С, нашел, что при этом главным продуктом окисления является двухатомная гидроперекись эфира строения:



Кроме указанных работ, в литературе имеется также ряд исследований, посвященных окислению диизопропилового эфира в области холодного пламени [6,7]. Таким образом, из приведенного обзора литературных данных видно, что окисление диизопропилового эфира в жидкой фазе изучалось главным образом в направлении установления структуры образующихся при этом перекисей.

Целью настоящей работы является исследование кинетики окисления диизопропилового эфира.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения опытов нами была построена установка, схема которой изображена на рис. 1. Опыты производились следующим образом. Перед началом каждого опыта заполнялись кислородом резиновая трубка *5* и стеклянная трубка *4*. При этом

для удаления воздуха продувка этих трубок кислородом велась в течение 5 минут, затем включался нагреватель термостата. Когда температура термостата достигала нужного значения, в реакционный сосуд *2*, предварительно заполненный кислородом, быстро вносилась порция (2,5 г) исследуемого эфира, затем сосуд присоединялся к резиновой трубке *5* и помещался в термостат. С этого момента отсчитывалось время. О скорости процесса окисления мы судили по падению давления в реакционном сосуде. Давление замерялось с помощью ртутного манометра *3*.

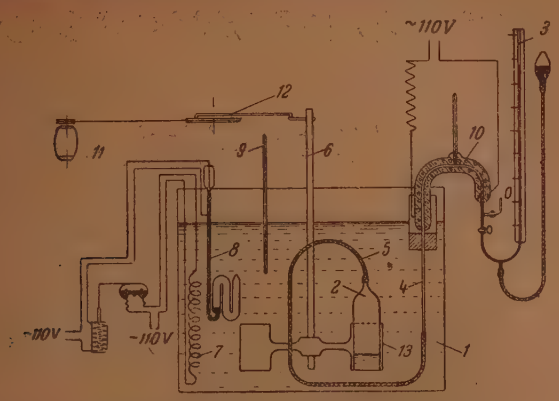


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики окисления диизопропилового эфира в жидкой фазе

1—водяной термостат; *2*— реакционный сосуд; *3*— ртутный манометр; *4* и *5*—соединительные трубки; *6*—мешалка; *7*—спираль электрообогрева термостата; *8*—терморегулятор; *9*— термометр; *10*— электрообогрев соединительной трубки; *11*— электромотор; *12*— эксцентриковая передача; *13*—гнездо для реакционного сосуда; *14* — реле

Для того чтобы исключить влияние диффузии кислорода на скорость процесса окисления, содержимое реакционного сосуда энергично взбалтывалось в течение всего опыта. Взбалтывание производилось при помощи мешалки *6*, к лопастям которой приделаны гнезда для реакционных сосудов *13*. С помощью специальной эксцентриковой передачи *12* мешалке сообщалось возвратно-вращательное движение. Реакционный сосуд емкостью 15 мл был изготовлен из обыкновенного стекла. Исходный диизопропиловый эфир подвергался следующей очистке. Сначала он обрабатывался водным раствором 20% NaOH, затем, после промывки водой, сушился металлическим натрием и перегонялся в атмосфере азота. Для опытов отбиралась фракция с температурой кипения 68—70°С, $n_D^{20} = 1{,}3720$. С целью предохранения эфира от окисления на воздухе очищенный таким образом эфир тотчас после перегонки запаивался в стеклянные ампулки, которые хранились в темном месте.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

а) Характер кинетики окисления эфира

Как известно, процессы окисления органических веществ кислородом большей частью являются автокаталитическими. В этом случае кривая, характеризующая ход процесса, имеет S-образную форму.

Ермакова [8], изучая кинетику окисления ряда простых эфиров в области холодного пламени, нашла, что реакция окисления диизопропилового эфира в газовой фазе при 320—340° С имеет явно автокаталитический характер. Наши исследования показали, что процесс самоокисления диизопропилового эфира в жидкой фазе является также автокаталитическим. Однако необходимо отметить, что здесь реакция не имеет ярко выраженного периода индукции. Окисление начинается сразу с заметной скоростью, которая вначале быстро растет, затем, достигнув максимума, постепенно уменьшается.

Опыты наши производились при температуре 40°С и начальном давлении кислорода 575 мм.

Результаты опытов показаны на рис. 2. Кривая *1* изображает ход процесса окисления в координатах Δp и t, а кривая *2* — изменение скорости реакции v, выраженной в мм/час.

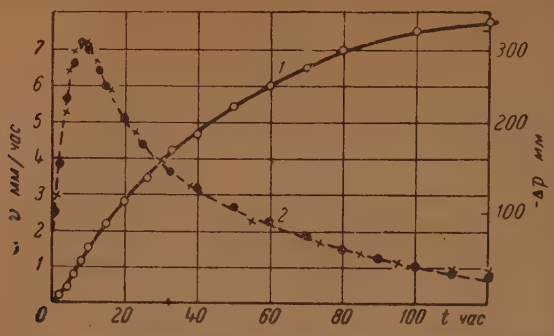


Рис. 2. Падение давления при окислении диизопропилового эфира в жидкой фазе при 40° С и начальном давлении кислорода 575 мм (кривая *1*, правая шкала) и изменение скорости реакции v со временем (кривая *2*, левая шкала). Крестиками показаны результаты расчетов по формуле (3)

б) Накопление перекисей

Согласно теории Баха [9], первичными продуктами окисления органических веществ являются перекиси (моль-оксиды). Образование перекисей при окислении диизопропилового эфира, как нами было указано выше, установлено многими исследователями.

Цель настоящих опытов — выяснение вопроса о том, как изменяется количество перекисей в ходе процесса окисления.

Опыты производились при температуре 40°С и начальном давлении кислорода 570—580 мм. Количество перекисей определялось иодометрическим [10] и полярографическим * методами. Результаты опытов изображены на рис. 3, где по оси ординат отложена концентрация перекисей [Per] в см³ 0,01 *N* раствора $Na_2S_2O_3$ на 1 мл окисленного эфира, а по оси абсцисс — продолжительность окисления в часах.

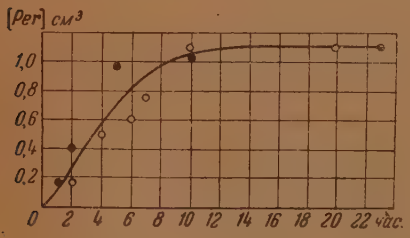


Рис. 3. Кинетика накопления перекисей при окислении диизопропилового эфира кислородом при 40° С. Результаты иодометрических определений показаны кружками, полярографических — крестиками. 1 см³ на оси ординат отвечает 10^{-5} молей перекиси в миллилитре эфира

Как видно из рис. 3, при окислении диизопропилового эфира в условиях наших опытов количество перекисей в начале процесса быстро увеличи-

* Полярографическое определение перекисей выполнялось в Научно-исследовательском институте химии при Горьковском гос. университете М. К. Щенниковой. Восстановление производилось в спиртовом растворе на фоне 0,01 HCl.

вается, затем накопление их постепенно замедляется и, наконец, прекращается совсем, т. е. достигает некоторого предела. Сопоставляя полученную кривую с кривой *2* рис. 2, мы видим, что скорость реакции увеличивается лишь в период накопления перекисей. Этот факт позволяет сделать заключение, что в процессе самоокисления диизопропилового эфира перекиси играют роль катализатора.

Подтверждением автокаталитической роли перекисей при окислении эфира служат также другие наши опыты, проведенные с предварительно окисленным на воздухе эфиром.

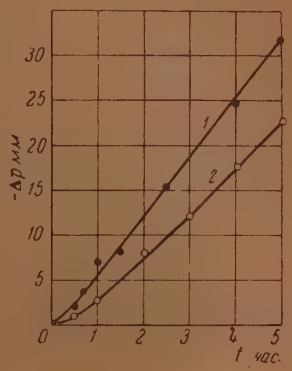


Рис. 4. Падение давления при окислении диизопропилового эфира (кривая 1) и диизопропилового эфира, соприкасавшегося с воздухом в течение 5 дней при 15—20° С (кривая *2*). Опыты производились при начальном давлении кислорода $p = 570$ мм и $T = 40°$ С

Как видно из рис. 4, окисление эфира, находившегося до опыта в соприкосновении с воздухом в течение 5 дней при 15—20°С, происходит быстрее, чем окисление чистого эфира.

в) Зависимость скорости реакции от давления кислорода и концентрации перекисей

Полученные нами результаты по кинетике процесса окисления и накопления перекисей позволяют вывести зависимость скорости реакции окисления от давления кислорода и концентрации образующихся при этом перекисей.

Как известно, скорость автокаталитической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ и концентрации катализатора. В наших опытах концентрацию диизопропилового эфира можно считать величиной постоянной, так как относительное количество его, подвергавшееся окислению в течение опыта, ничтожно мало. Таким образом, здесь скорость реакции является функцией лишь двух переменных — давления кислорода и концентрации перекисей, что может быть выражено формулой

$$v = k_1 p^n + k_2 p^n [\mathrm{Per}]^m$$

или (1)

$$v = \{k_1 + k_2 [\mathrm{Per}]^m\}\, p^n.$$

Здесь v — скорость реакции в мм падения давления в час, p — парциальное давление кислорода в мм, [Per] — концентрация перекисей в молях на 1 мл окисленного эфира, k_1 и k_2 — константы.

Как нами было установлено, количество перекисей при данных условиях окисления увеличивается лишь до некоторого предела. Следовательно, после того как концентрация перекисей достигнет максимального

значения, дальнейшее изменение скорости реакции будет зависеть только от изменения давления кислорода. Поэтому для этого периода процесса окисления формулу (1) можно переписать так:

$$v = Ap^n, \tag{2}$$

где A — постоянная величина, равная $k_1 + k_2[\text{Per}]^m_{\max}$.

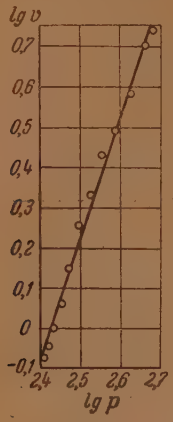


Рис. 5. Зависимость скорости окисления диизопропилового эфира от давления кислорода при 40° С и максимальном значении концентрации перекисей в координатах lg v и lg p

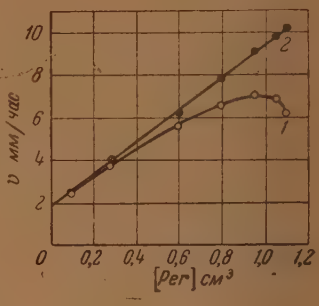


Рис. 6. Зависимость скорости окисления диизопропилового эфира от концентрации перекисей при изменении давления кислорода (кривая *1*) и в пересчете на $p_{O_2} = 575$ мм (кривая *2*), $T = 20°$ С

Из рис. 5, где результаты опытов изображены в координатах lg v и lg p, находим, что показатель степени n равен 3, а постоянная величина A равна $0{,}53 \cdot 10^{-7}$. Зная зависимость скорости реакции от давления кислорода, легко найти зависимость v от концентрации перекисей.

Для этого на рис. 6 откладываем по оси ординат значения текущей скорости реакции первого периода окисления (до образования максимума перекисей), а по оси абсцисс — соответствующие значения концентрации перекисей. Полученная таким образом кривая изображает ход изменения текущей скорости реакции по мере накопления перекисей в эфире при одновременном изменении (понижении) давления кислорода. Следовательно, чтобы найти зависимость скорости реакции только от концентрации перекисей, нужно сделать поправку на влияние давления кислорода, т. е. найти для каждой концентрации перекисей то значение скорости реакции, которое она имела бы при постоянном давлении кислорода, равном начальному (575 мм).

Из формулы (2) вытекает, что если нам известна скорость реакции при одном давлении кислорода, то скорость реакции при другом давлении будет равна:

$$v_2 = v_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^3.$$

Вычисляя по этой формуле скорости реакции при $p = 575$ мм для каждого значения концентрации перекисей и нанося эти данные на рис. 6, мы получим графическое изображение зависимости скорости реакции окисления от концентрации перекисей при постоянном давлении кислорода.

Как видно из указанного рисунка, эта зависимость выражается прямой линией; следовательно, показатель степени при концентрации перекисей m равен единице. Далее, по наклону прямой и по отрезку на оси ординат находим, что константы, входящие в формулу (1), равны $k_1 = 0{,}1 \cdot 10^{-7}$, а $k_2 = 0{,}4 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, формула (1), выражающая зависимость скорости реакции окисления диизопропилового эфира от давления кислорода и концентрации перекисей в условиях наших опытов, принимает следующий вид:

$$v = \{0{,}1 + 0{,}4 \cdot 10^5 [\text{Per}]\}\, p^3 \cdot 10^{-7} \text{ мм/час.} \qquad (3)$$

Здесь [Per] выражается в молях на миллилитр, а p — в миллиметрах. Как показано на рис. 2, где вычисленные значения скорости реакции отмечены крестиками, формула (3) хорошо описывает полученные нами экспериментальные данные.

г) Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости окисления диизопропилового эфира от температуры нами изучалась в интервале температур 10—50°С. Окисление производилось чистым кислородом, смесью кислорода с азотом состава 2 : 1 и атмосферным воздухом. Начальное парциальное давление кислорода, считая при 40° С, соответственно было равно: 575, 384 и 115 мм. В условиях наших опытов скорость реакции, как это видно из рис. 2, является величиной переменной, поэтому для сравнения мы брали среднюю скорость реакции за первые пять часов окисления. Результаты этой серии опытов сведены в табл. 1 и показаны на рис. 7 в виде кривых.

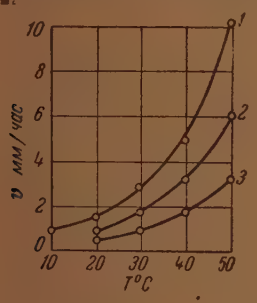


Рис. 7. Зависимость от температуры скорости окисления диизопропилового эфира кислородом (кривая *1*), смесью 2 частей кислорода с 1 частью азота (кривая *2*) и воздухом (кривая *3*)

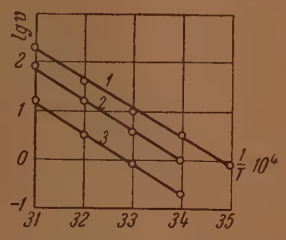


Рис. 8. Зависимость скорости реакции окисления диизопропилового эфира от температуры в координатах $\lg v$ и $\frac{1}{T}$. Прямые *1*, *2* и *3* отвечают кривым *1*, *2* и *3* рис. 7

Из рис. 7 видно, что скорость окисления с повышением температуры закономерно возрастает. Если изобразить результаты опытов в координатах $\lg v$ и $\frac{1}{T}$, то, как это видно из рис. 8, получается линейная зависимость. Следовательно, окисление диизопропилового эфира в жидкой фазе подчиняется закону Аррениуса $v = Ae^{-E/RT}$. По наклону полученных прямых находим, что в этом случае энергия активации E равна 12 500 кал/моль.

Необходимо при этом отметить, что найденная нами энергия активации окисления диизопропилового эфира значительно ниже, чем соответствующая энергия активации, наблюдавшаяся при окислении многих углеводородов [11]. Это находится в согласии с легкой окисляемостью диизопропилового эфира.

Таблица 1

Скорости окисления диизопропилового эфира при различных температурах в мм/час

Среда	Температура				
	10°	20°	30°	40°	50°
Кислород	0,9	1,5	2,9	5,0	10,2
Смесь кислорода с азотом 2 : 1	—	1,0	1,9	3,2	6,0
Воздух	—	0,5	0,9	1,7	3,2

ВЫВОДЫ

1. Реакция самоокисления диизопропилового эфира в жидкой фазе имеет автокаталитический характер.

2. Самоускорение реакции объясняется накоплением органических перекисей, катализирующих окисление диизопропилового эфира.

3. Скорость окисления диизопропилового эфира пропорциональна кубу давления кислорода, линейно растет с концентрацией перекисей и возрастает с температурой по закону Аррениуса.

Горьковский индустриальный институт
им. Жданова
Горький

Поступила
13.V.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Соколик и А. Воинов, Техн. возд. фл., 1, 38, 1938.
2. F. Acree a. Haller, J. Am. Chem. Soc., 8, 1652, 1943.
3. A. Clover, J. Am. Chem. Soc., 46, 419, 1921.
4. R. Wolffenstein, Ber., 28, 2265, 1895.
5. К. И. Иванов, В. К. Савинова и Е. Г. Михайлова, ЖОХ, 16, 65, 1003, 1946.
6. А. В. Белов, Труды Ленинградского индустриального института, 3, 161, 1939.
7. M. Mac Cormac a. T. A. Townend, J. Chem. Soc., 138, 1938.
8. К. И. Ермакова, Диссертация, Институт химической физики, Ленинград, 1940.
9. А. Н. Бах, ЖРФ-ХО. 29, 373, 1897.
10. К. Иванов, ЖОХ, 6, 473, 1936.
11. М. Н. Михайлова и М. Б. Нейман, ЖОХ., 6, 834, 1936.

О КИНЕТИКЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ ОКИСИ СЕРЕБРА

Б. Д. Авербух и Г. И. Чуфаров

Окись серебра имеет значительную упругость кислорода при диссоциации при сравнительно низких температурах, т. е. принадлежит к числу легко диссоциирующих окислов, обладающих малым сродством металла к кислороду.

Льюис [1], изучая разложение окиси серебра, установил автокаталитический характер процесса диссоциации. Им же, а также Кейес и Гара [2], Бентон и Дрэйк [3] измерены равновесные давления кислорода в значительной температурной области (170—500°).

Цель настоящей работы заключается в сопоставлении скоростей восстановления и диссоциации окиси серебра, которое, как показали предыдущие работы нашей лаборатории [4], позволяет более детально подойти к вопросу о механизме восстановительных процессов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала служила окись серебра, полученная осаждением из водного раствора азотнокислого серебра добавлением к нему гидрата окиси бария. Осадок отфильтровывался и промывался дестиллированной водой до исчезновения реакции на ионы бария. Были приняты меры предосторожности для предотвращения загрязнения окиси серебра углекислым барием и от разложения ее на свету. Все операции проводились в темноте и в струе азота. Полученный осадок сушился над хлористым кальцием, а затем в сушильном шкафу при 100—110° С до постоянного веса. Содержание кислорода в исходной окиси серебра соответствовало стехиометрическому.

Опыты проводились с помощью весов Мак Бэна. Навеска окиси серебра помещалась в платиновую корзиночку, которая подвешивалась к кварцевой пружине. За сжатием пружины во время опыта следили при помощи микрокатетометра. Чувствительность весов равнялась 0,0003 г. После загрузки образца аппаратура откачивалась до высокого вакуума. Затем в аппаратуру пускался либо кислород до определенного давления — при исследовании кинетики диссоциации, либо водород — при исследовании кинетики восстановления. Давления указанных газов поддерживались постоянными во все время опыта, причем в опытах по восстановлению давался непрерывный ток газа для удаления выделяющихся при реакции паров воды. За скоростью процесса следили по уменьшению веса за определенный промежуток времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

1. Кинетика диссоциации окиси серебра

Опыты по кинетики диссоциации Ag_2O проводились при давлениях, далеких от равновесных. По данным Льюис [1], Кейес и Гара [2] при диссоциации Ag_2O при температуре 302° равновесная упругость кислорода составляет 20,5 атмосфер. Нами были проведены опыты при давлениях кислорода в газовой фазе от 10 мм до 760 мм Hg. Измеримая скорость диссоциации имела место при 300° и поэтому опыты проведены в температурном интервале 300—450°. Проведенными опытами удалось выяснить зависимость скорости диссоциации от парциального давления кислорода в газовой фазе.

На рис. 1 приведены результаты одной серии опытов по измерению скорости диссоциации в зависимости от процента разложения и давления кислорода в газовой фазе. По оси абсцисс отложен процент разложения, а по оси ординат — скорость реакции, выраженная количеством кислорода в граммах, отнятого от окисла за 30-минутный интервал. Из рисунка видно, что для исследованного образца окиси серебра не наблюдается автокаталитический характер процесса диссоциации, и скорость реакции увеличивается с уменьшением давления кислорода в газовой фазе.

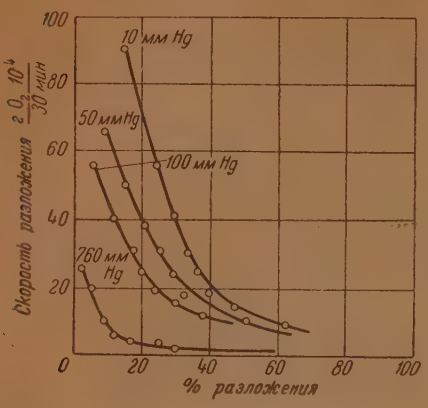


Рис. 1. Кинетика диссоциации Ag_2O при 300° С

На рис. 2 показана зависимость скорости диссоциации от давления кислорода в газовой фазе при температурах 300, 350 и 400° и одинаковом содержании кислорода в твердой фазе (20 и 40% разложения). Как видно из рисунка, здесь не наблюдается прямолинейной зависимости скорости реакции от давления кислорода в газовой фазе. Действительно, если бы скорость диссоциации ($v_{диcс}$) была пропорциональна разности между равновесным давлением P_{O_2} и давлением кислорода P_{O_2} в газовой фазе:

$$v_{диcс} = k(P_{O_2} - P_{O_2}),$$

то на рис. 2 прямые линии были бы практически параллельны оси абсцисс, так как равновесное давление P_{O_2} даже при самой низкой из исследованных температур, очень велико — 20,5 атм и давлением P_{O_2} можно было бы пренебречь. Из рисунка же видно значительное уменьшение скорости диссоциации при увеличении давления кислорода в газовой фазе даже в интервале давлений, далеко отстоящем от равновесного. Отсюда вытекает, что кислород оказывает замедляющее влияние на скорость диссоциации вследствие адсорбции его на реакционной поверхности.

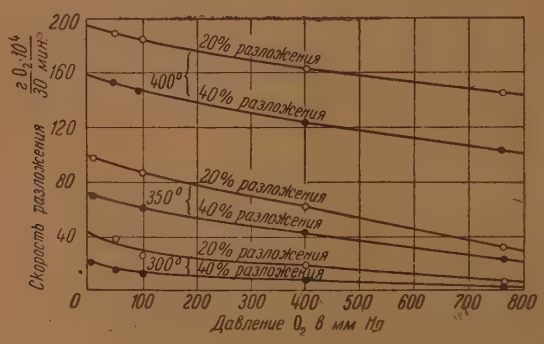


Рис. 2. Зависимость скорости диссоциации Ag_2O от давления кислорода в газовой фазе

На основании экспериментальных данных по изменению скорости реакции с температурой при одинаковом содержании кислорода в твердой фазе

и одинаковом давлении его в газовой фазе определена кажущаяся энергия активации, которая оказалась равной 29 000 $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$.

2. Кинетика восстановления окиси серебра

Восстановление окиси серебра водородом проводилось в условиях, настолько далеких от равновесных, что водяной пар не мог оказывать влияния на скорость реакции.

Прежде всего следует заметить, что измеримая скорость диссоциации Ag_2O в условиях проведения наших опытов наблюдалась, только начиная с 300°, восстановление же водородом начинается уже при комнатной температуре, о чем имеется упоминание также в работе Фай и Зеекера [5].

Исследования скорости восстановления окиси серебра проводились при давлениях водорода от 25 до 760 мм Hg в температурном интервале 40—60°. На рис. 3 приведена для примера зависимость скорости восстановления Ag_2O при 50° от содержания кислорода в твердой фазе. Из рисунка видно, что кинетическая кривая имеет максимум, тогда как кинетика диссоциации того же самого образца окиси серебра (рис. 1) имеет другой вид.

Это указывает на различный механизм удаления кислорода при восстановлении и диссоциации. Развитие реакционной поверхности, очевидно, протекает также по качественно различным закономерностям.

Скорость восстановления v окиси серебра в зависимости от давления водорода в газовой фазе p при постоянной температуре и одинаковом содержании кислорода в твердой фазе подчиняется следующему уравнению:

$$v = kp^n.$$

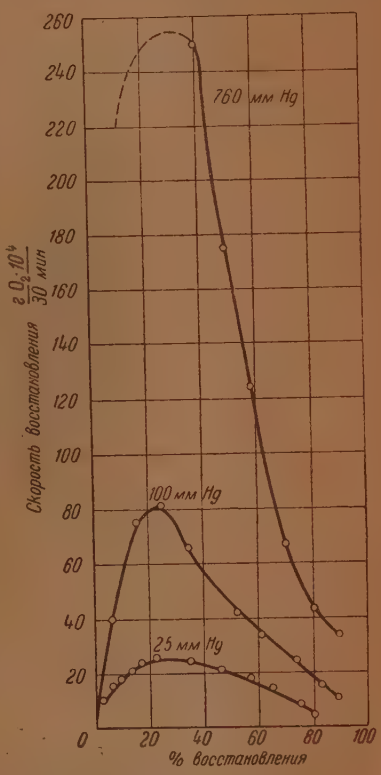


Рис. 3. Кинетика восстановления Ag_2O при 50° С

На основании экспериментальных данных (рис. 4 и 5) определена константа n, которая оказалась равной 0,65. Вышеприведенное уравнение показывает, что реакция восстановления протекает между адсорбированными молекулами водорода и кислородом твердой фазы.

В процессе восстановления диссоциации окисла не происходит, что доказывается опытами по восстановлению Ag_2O смесью газов, состоящей из 50% H_2 + 50% O_2 при 50° и общем давлении в 1 атм. Равновесную упругость кислорода P_{O_2} при диссоциации окиси серебра можно вычислить по приближенному термодинамическому уравнению:

$$\lg P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = -\frac{H_0}{4{,}573 \cdot T} + \frac{S_0}{4{,}573} + \frac{af\left(\frac{T}{298}\right)}{4{,}573},$$

в котором H_0 — термодинамический тепловой эффект реакции диссоциации при 25°, равной 6 700 кал./моль Ag_2O, S_0 — энтропия реакции при 25°, равная 14,83 $\frac{кал}{град}$, a — алгебраическая сумма теплоемкостей участвующих в реакции веществ, равная при 300° — 1,15 $\frac{кал}{град}$. При 50° равновесная упругость кислорода, вычисленная по вышеуказанному уравнению, равна $2{,}59 \cdot 10^{-3}$ атм, или 1,97 мм Hg.

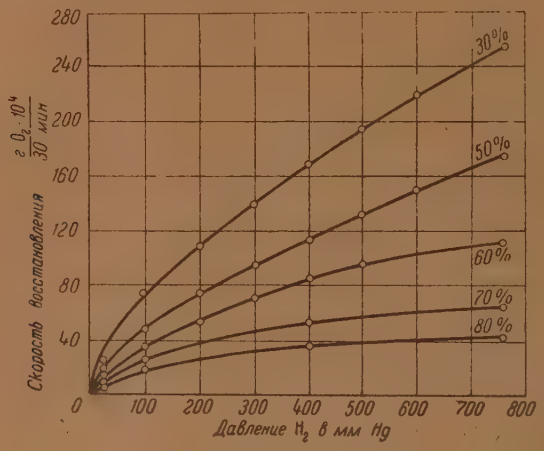


Рис. 4. Зависимость скорости восстановления Ag_2O от давления водорода при 50° С

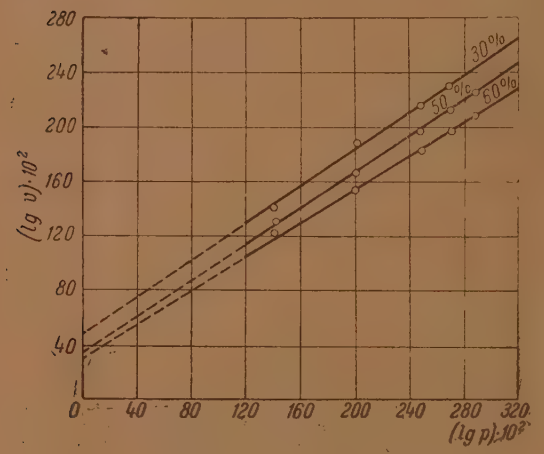


Рис. 5. Логарифмическая зависимость скорости восстановления Ag_2O от давления водорода при 50° С

Льюис и Рендалл [6] предложили следующее уравнение для упругости кислорода в зависимости от температуры:

$$\lg p_{O_2}^{\frac{1}{2}} = -\frac{7\,240}{4{,}573\,T} - \frac{2{,}3 \lg T}{4{,}573} + \frac{21{,}95}{4{,}573},$$

по которому при 50° P_{O_2}=1,4 мм Hg, что близко к значению, приведенному выше.

Если бы диссоциация окисла происходила при восстановлении, то последнее не могло бы протекать в газовой фазе 50% H_2+ 50% O_2, в которой парциальное давление кислорода 380 мм Hg значительно превосходит равновесное 1,4 мм Hg. В действительности оказалось, что восстановление идет со значительной скоростью, а кислород оказывает только замедляющее влияние и тем большее, чем выше процент восстановления окисла. Результаты этих опытов показаны на рис. 6, где приведено сравнение скорости восстановления Ag_2O при температуре 50° и атмосферном давлении смесью 50% H_2 и 50%O_2 со скоростью восстановления Ag_2O чистым водородом при давлении 0,5 атм.

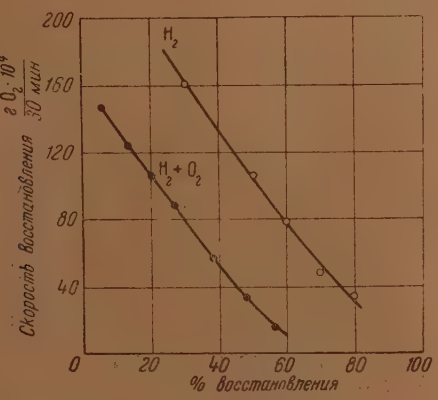


Рис. 6. Кинетика восстановления Ag_2O смесью H_2+O_2 и чистым водородом при 50° С. Давление водорода 380 мм Hg.

На основании экспериментальных данных по зависимости скорости восстановления окиси серебра от температуры при постоянном давлении водорода и содержании кислорода в твердой фазе подсчитана кажущаяся энергия активации, которая оказалась равной 10 700 $\frac{кал}{моль}$.

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость скорости диссоциации окиси серебра от давления кислорода в газовой фазе. При постоянных температуре и содержании кислорода в твердой фазе не наблюдается прямолинейной зависимости скорости диссоциации от давления кислорода, так как последний оказывает замедляющее влияние вследствие адсорбции его на реакционной поверхности.

Кажущаяся энергия активации процесса диссоциации определена равной 29 000 кал/моль.

2. Скорость восстановления окиси серебра зависит от давления водорода в дробной степени. Кажущаяся энергия активации процесса восстановления определена равной 10 700 кал/моль

3. При диссоциации и восстановлении окиси серебра имеет место различный механизм удаления кислорода из твердой фазы и развитие реакционной поверхности, а следовательно, и скорости реакции протекают также по качественно различным закономерностям.

4. Восстановление может происходить в таких условиях, когда давление кислорода в газовой фазе во много раз превосходит равновесное давление, указывая тем самым на отсутствие диссоциации окисла в процессе восстановления.

Институт химии и металлургии
Уральского филиала
Академии Наук СССР
Свердловск

Поступила
18.V.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. G. N. Lewis, Z. phys. Chem., **52**, 310, 1905; **55**, 449, 1906.
2. F. G. Keyes u. H. Hara, J. Amer. Chem. Soc., **44**, 479, 1922.
3. A. F. Benton u. L. C. Drake, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 2186, 1932.
4. Е. П. Татиевская и Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, ОТН, **7**, 1005, 1946; Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров и В. К. Антонов, Изв. АН СССР, ОТН, **3**, 371, 1948; ДАН, **58**, 2009, 1947.
5. J. W. Fay u. A. F. Seeker, J. Amer. Chem. Soc., **25**, 64, 1903.
6. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, стр. 405, 1936.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ АДСОРБИРОВАННОГО НА УГЛЕ КИСЛОРОДА ПО ЕГО СПОСОБНОСТИ ОБРАЗОВЫВАТЬ ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА И ВОДУ

Р. Х. Бурштейн и Н. Б. Миллер

Согласно электрохимической теории, развитой А. Н. Фрумкиным, процесс адсорбции электролитов на угле определяется возникновением скачка потенциала на границе между углем и раствором и емкостью двойного слоя. Величина скачка потенциала в свою очередь зависит от наличия на поверхности угля электрохимически активных адсорбированных газов, или же может определяться поляризацией с помощью наложенной э. д. с.

Изучение адсорбции электролитов при разных потенциалах угольного электрода, проведенное Кучинским, Бурштейн и Фрумкиным [1], позволило количественно изучить переход от адсорбции анионов к адсорбции катионов.

В этой работе было показано, что уменьшение адсорбции анионов при катодной поляризации угля в кислом растворе связано с уменьшением положительного заряда поверхности угля. Увеличение адсорбции катионов при катодной поляризации угля в щелочном растворе связано с увеличением отрицательного заряда поверхности.

Адсорбция анионов при изменении заряда поверхности угля переходит через нулевую точку в область адсорбции катионов, соответствующую отрицательному заряду поверхности.

В работе Бурштейн и Фрумкина [2] было показано, что процесс адсорбции анионов в присутствии кислорода на угле протекает по двум механизмам.

В одном случае процесс адсорбции протекает по уравнению:

$$C_xO + 2H^+ + 2A^- = C_x + 2A^- + H_2O + 2\oplus^-, \qquad (1)$$

т. е. ведет к образованию воды.

В другом случае по уравнению:

$$C_xO_2 + 2H^+ + 2A^- = C_x + 2A^- + H_2O_2 + 2\oplus; \qquad (2)$$

следовательно, сопровождается образованием перекиси водорода.

Бурштейн, Фрумкин и Лавровская [3], изучая адсорбцию кислот на обезгаженном угле, нашли, что на обезгаженном угле адсорбция HCl из достаточно разбавленного раствора не наблюдается, а с увеличением концентрации кислоты происходит молекулярная адсорбция, при которой катион и анион адсорбируются в эквивалентных количествах.

В тех случаях, когда количество адсорбированного кислорода на угле не велико, количество кислоты, адсорбированной из разбавленного раствора, эквивалентно количеству адсорбированного кислорода [3,4], согласно уравнению (1). По мере увеличения количества кислорода, адсорбированного на угле, адсорбция кислоты растет меньше, чем это можно было бы ожидать по количеству адсорбированного кислорода, что указывает на то, что в этих условиях только часть кислорода способна обмениваться на ионы раствора.

Исследования Бурштейн и Фрумкина, как указано выше, установили, что адсорбция кислоты в присутствии кислорода сопровождается в зависимости от условий посадки кислорода либо образованием воды, либо образованием перекиси водорода, что свидетельствует о том, что кислород, адсорбированный на поверхности угля, существует в двух различных формах.

Образование перекиси водорода при соприкосновении угля с раствором серной кислоты наблюдали также Лэмб и Элдер [5], изучая процесс окисления двухвалентного железа в трехвалентное. Эти авторы пришли к выводу, что перекисные соединения образуются на угле в процессе его приготовления. Они считали, что возникающая перекись не растворима в чистой воде, но имеет максимум растворимости в $1N$ H_2SO_4. Джонес и Тоуненд [6], исследуя окислительные свойства мокрого угля, пришли к выводу, что окислительные свойства угля обусловлены образованием комплекса уголь — кислород — вода, свойства которого сходны с органическими перекисями. Однако, как было экспериментально доказано в наших работах, при соприкосновении угля с раствором электролита происходит образование перекиси водорода путем поглощения газообразного кислорода.

В недавно опубликованной работе Винслау [7] исследовался процесс окисления $FeSO_4$ в присутствии кислоты на активированном угле. Несмотря на то, что эта работа опубликована спустя девятнадцать лет после создания А. Н. Фрумкиным электрохимической теории адсорбции электролитов на угле, Винслау считает, что он впервые установил связь между потенциалом и адсорбцией кислоты. С механизмом адсорбции кислоты на угле, предложенным Винслау, однако вряд ли можно согласиться. Он считает, что процесс адсорбции кислоты на активированном угле протекает следующим образом. Вначале происходит реакция между кислотой и ненасыщенными атомами угля подобно процессу сульфатирования, при этом кислота присоединяется к одному или двум атомам углерода. Затем адсорбированный комплекс реагирует с молекулой кислорода с образованием активного соединения, которое имеет перкислотный, либо перекисный характер. Так как окислительная способность угля не зависит от валентности аниона, то Винслау считает, что кислород приходит в соприкосновение с водородом раньше, чем с анионом.

На основании наших экспериментальных данных этот механизм процесса не соответствует действительности. Наши данные свидетельствуют о том, что если на поверхности угля присутствует адсорбированный кислород, то уголь заряжается положительно и притягивает анионы из раствора. Величина скачка потенциала зависит от количества адсорбированного кислорода. Наблюдаемое Винслау окисление $FeSO_4$, как уже указывалось, несомненно связано с образованием перекиси водорода.

Исследование состояния адсорбированного кислорода, а также изучение условий образования воды в перекиси водорода на угле имеет большое значение для теории окисления. Поэтому представляло интерес количественно изучить соотношение между количеством адсорбированного кислорода и кислоты и количеством образующейся перекиси водорода и воды.

В настоящей работе были исследованы условия адсорбции кислорода, приводящие к образованию воды и перекиси водорода.

Методика измерений

Исследование проводилось в приборе, изображенном на рис. 1.

Навеска сахарного активированного угля помещалась в кварцевую пробирку *A*, которая при помощи шлифа кварц-стекло соединялась с остальной частью прибора. В прибор *B* вводилась ампула с обезгаженной жидкостью. Обезгаживание угля производилось через отвод *C*. Весь при-

бор путем переключения соответствующих кранов установки соединялся с установкой для получения водорода, кислорода, а также с вакуумной установкой. Используемый для работы кислород и водород получались электролитически.

После откачки системы до высокого вакуума ($1 \cdot 10^{-6}$ мм) в прибор напускался водород, включалась печь D и уголь прокаливался в атмосфере водорода в течение 8 час. при температуре 950°. Затем водород откачивался и уголь обезгаживался в течение 32—36 час. После достижений вакуума $1 \cdot 10^{-6}$ мм снималась печь D, прибор отпаивался в точке E, затем наклоном прибора уголь пересыпался в B. Прибор B отпаивался от кварцевой пробирки в точке f. Встряхиванием прибора ломалась ампула и уголь приходил в соприкосновение с обезгаженным раствором. Через 10 мин. раствор отфильтровывался в шарик L. Количество адсорбированной кислоты определялось титрованием раствора до и после опыта.

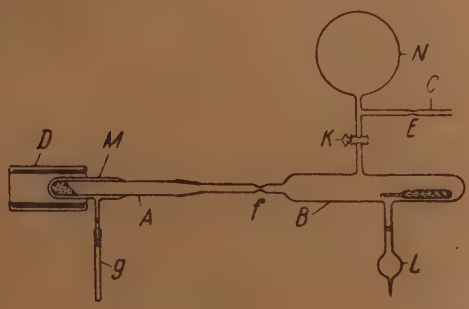


Рис. 1

В опытах с кислородом, в которых исследовалось количество образовавшейся перекиси водорода, опыт проводился следующим образом: после прокаливания угля в водороде и последующего обезгаживания, как это было описано выше, уголь охлаждался до комнатной температуры, кран K закрывался, в резервуар N набиралось определенное количество кислорода, затем прибор отпаивался, уголь пересыпался в B, встряхиванием прибора разбивалась ампула с раствором кислоты, одновременно на влажный уголь выпускался кислород из резервуара N. По истечении 10 мин. кран K закрывался, раствор отфильтровывался в шарик L, в фильтрате определялись адсорбция кислоты и количество образовавшейся перекиси водорода, титрованием, соответственно, щелочью и перманганатом. Резервуар вместе с краном K отрезался от прибора B, припаивался к вакуумной установке и определялось количество оставшегося после адсорбции кислорода. Зная объемы различных частей установки, можно было определить количество адсорбированного кислорода. По условиям нашего опыта уголь раньше приходил в соприкосновение с раствором и потом с кислородом.

Для предохранения угля от кислорода, который мог бы продиффундировать через кварц при высокой температуре, на кварцевую пробирку A была надета рубашка M. Пространство между пробиркой A и рубашкой M также откачивалось до высокого вакуума.

Нашими опытами было установлено, что при температуре 900—950°С кварц действительно пропускает в небольшом количестве кислород, однако результаты наших опытов по адсорбции кислоты после введения этой меры предосторожности не изменились. Обезгаживание жидкости производилось по способу, описанному ранее [3].

Результаты опытов

В одной из предыдущих наших работ было показано, что в разбавленных растворах H_2SO_4, HCl и HBr на платинированном угле в атмосфере водорода наблюдается отрицательная адсорбция, связанная с адсорбцией воды, которая при более высоких концентрациях кислоты переходит в положительную.

Величина адсорбции кислот имеет такую последовательность

$$HBr > HCl > H_2SO_4,$$

т. е. молекулярная адсорбция серной кислоты имеет наименьшее значение.

В присутствии кислорода на платинированном угле для тех же кислот наблюдается иной порядок расположения кислот по величине адсорбции:

$$H_2SO_4 > HBr > HCl.$$

Величина адсорбции для серной кислоты имеет наибольшее значение. В последнем случае одновременно протекают адсорбция, связанная с образованием двойного слоя, и молекулярная адсорбция. Приведенные данные для серной кислоты рассчитаны из предположения, что серная кислота адсорбируется, как ион $SO_4^{=}$. Если же считать, что она адсорбируется, как ион HSO_4^{-}, то количество адсорбированной кислоты, выраженное в грамм-эквивалентах, будет меньше адсорбции HBr и HCl.

Основываясь на этих данных, мы решили производить исследование с серной кислотой, так как в отсутствие кислорода здесь можно было ожидать меньшую молекулярную адсорбцию.

В наших опытах измерение адсорбции на обезгаженном угле проводилось способом, описанным выше.

Результаты по адсорбции серной кислоты на активированном угле в вакууме представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1

Конечная концентрация раствора в г-экв./л	Количество адсорбированной кислоты в м-экв. на 1 г угля
0,0081	0,008
0,00805	0,009
0,1464	0,164
0,1442	0,186
0,1679	0,187
0,2303	0,225
0,2382	0,236
0,6035	0,293
0,6027	0,301
0,8455	0,312

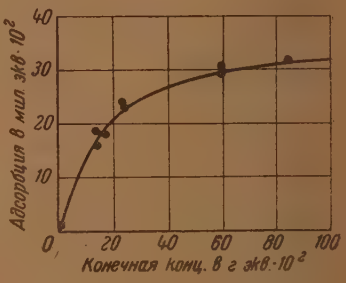


Рис. 2

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, адсорбция серной кислоты на обезгаженном угле растет с концентрацией. При концентрации 0,0081 еще наблюдается незначительная молекулярная адсорбция.

Сопоставление наших данных с данными Бурштейн, Фрумкина и Лавровской для адсорбции той же кислоты на платинированном угле в атмосфере водорода показывает, что в условиях нашего опыта наблюдается значительно бо́льшая молекулярная адсорбция. Однако изотерма адсорбции соляной кислоты на обезгаженном угле, полученная Бурштейн, Фрумкиным и Лавровской, по сравнению с изотермой адсорбции HCl в атмосфере водорода на платинированном угле лежит также выше и, следовательно, на обезгаженном угле наблюдается бо́льшая молекулярная адсорбция и в случае HCl.

Различный ход изотерм адсорбции на обезгаженном и водородном углях, повидимому, связан с влиянием отрицательного заряда поверхности на величину молекулярной адсорбции кислоты.

Опыты показали, что низкие концентрации кислоты не благоприятствуют образованию перекиси, в этих условиях количество образовавшейся перекиси водорода слишком мало. Не следует брать также очень высокие концентрации, так как в этом случае большое значение молекулярной адсорбции мешает наблюдать часто относительно небольшие адсорбционные эффекты, связанные с присутствием кислорода. Основные результаты были получены с концентрациями 0,16 N и 0,26 N H_2SO_4 при конечных давлениях кислорода от $2 \cdot 10^{-4}$ до 256 мм.

В приведенных ниже опытах определялось, с одной стороны, адсорбция кислоты и кислорода, с другой стороны, количество образовавшейся перекиси водорода и воды. Количество адсорбированной кислоты и количество образовавшейся H_2O_2 определялось непосредственно из опыта путем титрования раствора до и после опыта. При определении адсорбции кислоты титрование производилось раствором 0,01 KOH, при определении перекиси водорода титрование производилось раствором 0,01 N $KMnO_4$.

Количество образовавшейся воды вычислялось следующим образом. Общее количество адсорбированной кислоты (Г), найденное в этих опытах, складывается из значения молекулярной адсорбции (Γ_1) и адсорбции [Γ_2], вызванной присутствием на поверхности асорбированного кислорода, если предположить, что эти два процесса не влияют друг на друга. Зная величину молекулярной адсорбции для данной концентрации, определенную в вакуумном опыте, и вычитая ее из общей адсорбции, найденной в кислородном опыте, находим значение Γ_2

$$\Gamma_2 = \Gamma - \Gamma_1.$$

Величина адсорбции кислоты, вызванная присутствием на поверхности кислорода, эквивалентна количеству образующихся воды и перекиси водорода. Разность между количеством адсорбированной кислоты Γ_2 и образовавшейся H_2O_2, определенной в соответствующих эквивалентах, дает количество образовавшейся воды.

Полученные результаты по адсорбции H_2SO_4 в зависимости от количества поглощенного кислорода представлены в табл. 2

Таблица 2

Конечная конц. раствора г-экв./л	Количество адсорбированной кислоты милли-экв. на 1 г угля	Γ_2 в милли-экв. на 1 г угля	Количество образовавшейся перекиси водорода в милли-экв. на 1 г угля	Количество образовавшейся H_2O в милли-экв. на 1 г угля	Количество поглощенного кислорода в милли-экв. на 1 г угля	Количество образовавшейся H_2O_2 в % от Γ_2
0,1453	$17,5 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	0	—
0,1393	$23,5 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$0,12 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	2,0
0,1383	$24,5 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$0,50 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	7,1
0,1379	$24,9 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$0,50 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$12,0 \cdot 10^{-2}$	6,7
0,1315	$31,3 \cdot 10^{-2}$	$13,8 \cdot 10^{-2}$	$0,88 \cdot 10^{-2}$	$12,9 \cdot 10^{-2}$	$15,3 \cdot 10^{-2}$	6,3
0,1171	$45,7 \cdot 10^{-2}$	$28,2 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$26,2 \cdot 10^{-2}$	$28,7 \cdot 10^{-2}$	7,0
0,1319	$47,6 \cdot 10^{-2}$	$28,9 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$26,9 \cdot 10^{-2}$	$40,0 \cdot 10^{-2}$	7,0
0,1316	$55,0 \cdot 10^{-2}$	$36,3 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-2}$	$32,5 \cdot 10^{-2}$	$226 \cdot 10^{-2}$	10,3
0,2387	$22,6 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	0	—
0,2382	$23,5 \cdot 10^{-2}$	—	$0,04 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	—	—
0,2350	$26,8 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$0,04 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	1,0
0,2350	$26,8 \cdot 10^{-2}$	$3,70 \cdot 10^{-2}$	$0,03 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	1,0
0,2315	$34,6 \cdot 10^{-2}$	$11,5 \cdot 10^{-2}$	$0,50 \cdot 10^{-2}$	$11 \cdot 10^{-2}$	$17,0 \cdot 10^{-2}$	4,5
0,2272	$30,3 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$0,50 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$11,0 \cdot 10^{-2}$	6,5
0,2237	$38,1 \cdot 10^{-2}$	$15,5 \cdot 10^{-2}$	$0,76 \cdot 10^{-2}$	$14,3 \cdot 10^{-2}$	$28,0 \cdot 10^{-2}$	5,5

Зависимость количества адсорбированной кислоты от количества поглощенного кислорода для двух концентраций 0,26 N и 0,16 N представлена соответственно на рис. 3 и 4.

На этих рисунках на кривой *1* представлена зависимость между количеством адсорбированного кислорода и общим количеством адсорбированной кислоты, на кривой *2* — зависимость между количеством адсорбированного кислорода и адсорбцией кислоты, протекающей путем образования воды, и на кривой *3* — зависимость между количеством адсорбированного кислорода и адсорбцией кислоты, которая сопровождается образованием перекиси водорода.

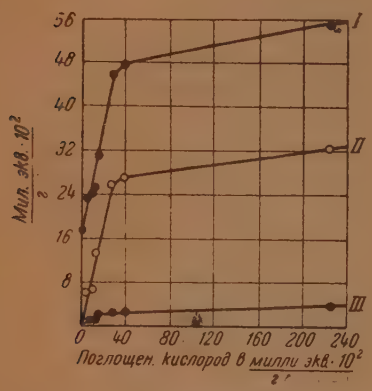


Рис. 3. *I* — адсорбция кислоты, *II* — количество образовавшейся воды, *III* — количество образовавшейся H_2O_2

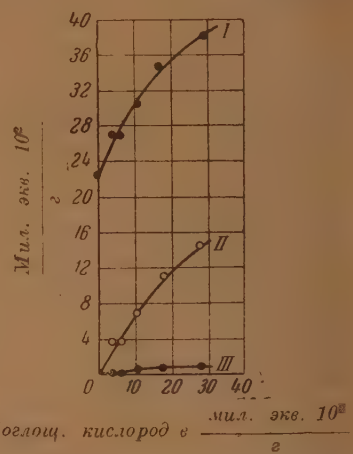


Рис. 4. *I* — адсорбция кислоты, *II* — количество образовавшейся воды, *III* — количество образовавшейся H_2O_2

Обсуждение результатов

Изучение адсорбции серной кислоты в зависимости от количества поглощенного кислорода показало, что при небольших количествах кислорода наблюдается эквивалентное соотношение между адсорбированными кислородом и кислотой, при больших количествах кислорода эквивалентное соотношение нарушается, что согласуется с данными Бурштейн, Фрумкина и Лавровской. Следует указать, что наши опыты производились при значительно больших концентрациях, чем опыты в указанной выше работе. Поэтому в нашем случае надо было вводить поправку на молекулярную адсорбцию. Из полученных результатов следует, что при адсорбции небольших количеств кислорода процесс адсорбции кислоты практически целиком протекает по уравнению (1). При увеличении количества адсорбированного кислорода одновременно протекают два процесса: образование воды и образование перекиси водорода.

В работе Бурштейн и Фрумкина было показано, что если уголь, бывший в соприкосновении с кислородом, поместить в воду, насытить всю систему азотом и лишь после этого прилить обезгаженный раствор кислоты, то количество образовавшейся перекиси водорода в несколько десятков раз меньше, чем при проведении адсорбции в присутствии воздуха, в то время как разница в количествах адсорбированной кислоты в опытах, проведенных в азоте и в воздухе, составляет 15—20%.

На основании этих данных в работе Бурштейн и Фрумкина было сделано предположение, что перекись водорода может образоваться только

за счет свежеадсорбированного кислорода. Если же кислород продолжительное время связан с поверхностью угля, то он связывается прочнее и теряет способность реагировать с образованием перекиси водорода.

Это же явление можно было бы объяснить и неоднородностью поверхности угля, если принять, что на одних участках кислород связывается прочнее; в этом случае происходит распад молекулы кислорода на атомы и процесс адсорбции протекает по уравнению (1). На других участках не происходит распада молекулы на атомы, и процесс адсорбции сопровождается образованием перекиси водорода.

К аналогичным выводом приводят данные, полученные при катодной поляризации угольного электрода, приведенные в работе Бурштейн и Фрумкина.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что справедлив второй механизм. Первые порции кислорода, адсорбированные на поверхности угля, смоченного электролитом, в течение непродолжительного времени, в процессе адсорбции кислоты реагируют по уравнению (1). В этом случае кислород адсорбируется на участках, обладающих большой теплотой адсорбции.

По мере увеличения количества адсорбированного кислорода уменьшается теплота адсорбции и кислород распределяется между участками, на которых адсорбция анионов протекает по уравнениям (1) и (2).

Этот вывод подтверждается также данными, полученными при исследовании магнитной восприимчивости кислорода, адсорбированного на угле. Когда количество кислорода, адсорбированного на угле, мало (давление 2 мм), то весь кислород теряет магнитную восприимчивость. В тех случаях, когда количество адсорбированного кислорода велико (давление 700 мм), только 25% кислорода теряет магнитную восприимчивость. Однако и в этом случае наблюдается медленное упрочнение связи адсорбированного кислорода с углем, так как количество кислорода, обладающего магнитной восприимчивостью, со временем уменьшается.

Как видно из полученных нами данных, по мере увеличения количества кислорода, адсорбированного на угле, растет процентное содержание перекиси по отношению к количеству адсорбированной кислоты.

Однако максимальное количество образовавшейся перекиси при концентрации 0,13*N*, как видно из табл. 2 и рис. 4, составляет 10% от адсорбции кислоты, вызванной адсорбцией кислорода, и 7% от общей адсорбции кислоты, в то время как в работе Бурштейн и Фрумкина количество образовавшейся перекиси водорода для этой же концентрации составляет 14%. Указанное различие объясняется тем, что максимальное давление кислорода в наших опытах достигало 250 мм, в то время как опыты Бурштейн и Фрумкина производились при атмосферном давлении. Возможно, что некоторые влияния на соотношение различных процессов адсорбции на угле имеют также условия обработки поверхности угля.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за интерес, проявленный к этой работе.

Академия Наук СССР
Инстутут физической химии

Поступила
27.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Кучинский, Р. Бурштейн и А. Фрумкин, Журн.физ. хим., 14, 441, 1940.
2. Р. Бурштейн и А. Фрумкин, ДАН, **32**, 327, 1941.
3. Р. Бурштейн, А. Фрумкин и Лавровская, А 150, 451, 1930.
4. А. Фрумкин, Р. Бурштейн и Л. Левин, Z. phys. Chem., **157**, 442, 1931.
5. Lamb a. Elder, J. Amer. Chem. Soc., **53**, 137, 1931.
6. Jones a. Tounand, Trans. Far. Soc., **42**, 297, 1946.
7. N. M. Winslow, Electroch. Soc. prep., 92—3, 33, 1947.
8. R. Juza u. R. Langheim, Z. Elektroch., **45**, 689, 1939.

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАБОТАЮЩИХ КОНТАКТОВ

I. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕНЕВЫХ РЕПЛИК К ИССЛЕДОВАНИЮ ИЗМЕНЕНИЙ КОНТАКТОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ

С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер

Представление о полной неизменяемости катализатора во время работы является далеко идущей идеализацией истинного положения вещей. В действительности работающий контакт претерпевает разнообразные изменения, которые до сих пор не были предметом систематического исследования. Во многих случаях единственным изученным проявлением этих изменений является изменение активности контакта. Они особенно типичны для свежеприготовленных катализаторов, активность которых в начале работы может как понижаться, так и повышаться. Такие наблюдения описаны, в частности, для активных окислов, используемых в качестве окислительных катализаторов и в качестве катализаторов каталитического разложения метанола, для металлического железа при синтезе аммиака и т. д.

Известны и более медленные изменения активности, снижающие последнюю и охватывающие весь период работы катализатора. Весьма вероятно, что в большинстве случаев за такими изменениями активности скрываются изменения структуры контакта или его поверхности. Однако до тех пор, пока единственным указанием на изменение контакта является рост или падение активности, возможны и другие причины появления указанных изменений. Так, например, постепенное падение активности может быть вызвано медленным необратимым отравлением катализаторов небольшими количествами контактных ядов, присутствующих в системе, или медленным выделением нелетучих блокирующих продуктов реакции, значение которых весьма убедительно показано в работах Н. Д. Зелинского и его школы [2,3]. Иллюстрацией многообразия факторов, способных приводить к спаду активности катализаторов при их работе, могут служить данные, полученные Г. К. Боресковым с сернокислотными ванадиевыми катализаторами. При высоких температурах их «отравление» пятиокисью мышьяка оказалось в значительной мере обусловленным образованием летучего соединения контакта с ядом, приводящим к улетучиванию контакта с током реагирующих газов.

Причиной роста активности может быть медленное снятие с поверхности первоначально присутствовавшего яда или истинное промотирование реагирующими веществами, реакцией или продуктами.

Картина делается более однозначной при наличии прямых указаний на изменения структуры. Так, например, при работе платиновых массивных контактов в реакции окисления аммиака наблюдаются изменения металла, заметные даже невооруженным глазом по изменению блеска и общих очертаний отдельных нитей, из которых сплетен контакт. При наблюдении под обычным микроскопом при увеличениях 30—100 раз такой металл оказывается губчатым и рыхлым [4,5]. При достаточно долгой работе это явление может привести к полному разрушению контакта и к необходимости замены его свежим металлом. В качестве примера

такого рода изменений приведем микрофотографии (увеличение 200) внешнего вида металлической палладиевой пластинки, длительно работавшей в изотермических условиях при небольшой нагрузке в качестве катализаатора для контактного окисления водорода (фото 1). Рядом показана типичная фотография неработавшей свежей палладиевой пластинки (фото 2). На этих снимках, так же как и на снимках, воспроизводившихся в литературе, трудно уловить закономерности и топографию изменений, присходящих с катализатором при его работе; между тем знание топографии в принципе может дать ценные указания о состоянии поверхностного слоя при катализе и о размещении активных центров.

В тех случаях, когда изменения контакта при реакции сопровождаются появлением новых фаз или сильным изменением дисперсности, полезные данные можно получить, применяя рентгенографию и электронографию; однако ни один из этих методоь не дает возможности следить за топографией отдельных структурных элементов и за особо важными начальными стадиями процесса.

Здесь требуется метод, соединяющий разрешающую способность рентгенографии и электронографии с преимуществами прямых оптических методов наблюдения. Такое сочетание налицо в электронной микроскопии.

1. Возможные причины изменения структуры во время катализа

Для правильной постановки экспериментального исследования необходимо наметить возможные механизмы изменения поверхности контакта при реакции.

A priori возможны, но мало интересны случаи, когда изменение поверхности является результатом ее прямого взаимодействия с одним из исходных веществ или с одним из продуктов реакции. Так, при окислительных реакциях катализирующий металл может покрываться оксидной пленкой; при синтезе аммиака последний может образовывать с металлами нитриды; высшие окислы, применяемые в качестве гидрирующих контактов, могут частично восстанавливаться до низших окислов или до металла, причем все эти изменения могут обнаруживаться и в структуре. Такие процессы не представляют принципиального интереса и их легко исключить, сравнивая влияние на контакт реакции с влиянием на него же отдельных компонентов.

Отметим, что не только обычная химическая реакция, но и адсорбция, а в особенности десорбция, способны в определенных условиях приводить к изменению структуры твердых тел и к их раздроблению. Упомянем, хотя бы, очень старые опыты Берлинера [6], наблюдавшего сильное распыление платины, палладия и меди при выделении окклюдированных газов нагреванием до температур, при которых нормальное испарение исключается, и более новые работы Л. Г. Гурвича [7] и М. А. Ширман [8].

Второй тривиальной причиной изменения поверхности является ее местный разогрев реакцией. При не слишком высоких температурах такой разогрев должен приводить к сглаживанию поверхности, но при более высоких температурах можно предположить образование френкелевых террас и зубцов, имеющих квази-равновесное происхождение [9].

Эти эффекты для массивных контактов, в силу благоприятных условий теплоотвода, не могут быть значительными; для высокодисперсных систем локальные нагревы более вероятны. Их можно полностью устранить, снижая абсолютные концентрации, а следовательно, и абсолютные скорости процесса, или искусственно увеличивая теплоотвод. Наконец, вполне выполнимо измерение поверхностной температуры по лучеиспусканию в тех случаях, когда она достаточно высока.

Гораздо интереснее третий случай, когда причиной изменения структуры является взаимодействие с какими-нибудь промежуточными лабильными формами, возникающими при реакции и исчезающими с ее прекращением. При этом изменения контакта связаны с катализируемой реакцией, но не непосредственно, и возможна активация частей поверхности, находящихся на некотором расстоянии от работающих активных центров. Чем меньше живет активный промежуточный продукт и чем прочнее он связывается с поверхностью, тем больше это сближается с поверхностной плоской реакцией и тем точнее должно локализоваться действие реакции на поверхности.

Четвертый механизм близок к третьему. Это — передача богатыми энергией реагирующими атомами (молекулами) части своей энергии поверхности. Сугубо схематично можно условно приписать гетерогенно реагирующему газу некую высокую квази-температуру, с вытекающими отсюда возможностями сглаживания и разрыхления поверхности. Это в известной мере аналогично особым состояниям, наблюдаемым в холодных формах электроразряда из-за наличия свободных электронов, ионов и других активных частиц.

Таковы четыре возможных источника энергии, под действием которой видоизменяется поверхность.

Только два последние типа представляют интерес с каталитической точки зрения.

Заметим, что для разрыхления поверхности желательно, чтобы активные вещества, находящиеся в зоне реакции, вступали в глубокое взаимодействие с атомами поверхности, ослабляя связь последних со своей решеткой, и в то же время быстро разрушались, оставляя в момент разрушения соответствующий атом в слабосвязанном состоянии.

2. Изменение структуры и активность

Пока очень мало известно о характере связи между изменением активности контактов при реакции и изменениями их поверхностной структуры.

Сам по себе факт появления обоих изменений при одних и тех же условиях еще не доказывает наличия этой связи. Ограничимся простейшим случаем, когда при реакции явным образом изменяется рельеф поверхности и последняя сглаживается или разрыхляется. Естественно поставить вопрос, что же будет при этом происходить с активностью: будет ли она изменяться прямо пропорционально величине поверхности, без изменения энергии активации и кинетического типа процесса, или одновременно будет изменяться и качество поверхности?

В первом случае все изменение сводилось бы к изменению величины работающей поверхности, без изменения ее качества, и в выражении для активности

$$A = A_0 e^{-E/RT} = a k_0 e^{-E/RT} \qquad (1)$$

изменение A падало бы целиком на A_0 и, соответственно, на k_0

$$A_1 : A_2 : A_3 = A_{0_1} : A_{0_2} : A_{0_3} = k_{0_1} : k_{0_2} : k_{0_3} = S_1 : S_2 : S_3, \qquad (2)$$

где S — величина удельной поверхности.

Такая связь не является ни обязательной, ни наиболее эффективной. Можно представить себе качественное изменение поверхности под влиянием реакции, при котором возникает новая по типу поверхность (могущая составлять только часть новообразующейся поверхности). В этом случае может быть неприменимым уравнение (2), и результатом воздействия явится изменение энергии активации и типа кинетического уравнения. Это делает особенно актуальным параллельное исследование изменений

структуры контактов при работе с изменением их удельной поверхности и кинетических параметров измеряемой реакции. Как известно, поверхность большинства катализаторов неоднородна в каталитическом отношении.

В тех случаях, когда изменения поверхности, вызванные непосредственно реакцией, строго локализованы, детальное изучение топографии структурных изменений может дать ценные указания на топографию активных центров. В тех случаях, когда последние разбросаны по всей поверхности, и изменения структуры будут происходить равномерно с отклонениями, естественными для явлений, подчиняющихся законам случая. Напротив, при наличии протяженных зон повышенной активности в этих зонах в первую очередь должны наблюдаться изменения структуры и их общее распределение не будет ни равномерным, ни случайным. Далее, при наличии участков и зон с резкими отличиями по активности можно ожидать определенной хронологической последовательности в появлении и распределении измененных участков.

Позже появляющиеся изменения могут быть связаны с заранее существующими участками средней и малой активности. В этом случае нет оснований ожидать их прямой топографической связи с изменениями, возникшими ранее других. Напротив, если изменение поверхности происходит индуцированным путем, т. е. работающая и, в связи с работой, изменяющаяся часть поверхности вызывает генерацию вокруг себя новых активных зон, будет наблюдаться определенная пространственная связанность — топохимичность последовательно появляющихся изменений.

В приведенных выше рассуждениях поверхность рассматривалась, как нечто заранее заданное. В действительности это не так. Активная поверхность весьма чувствительна к предварительной термической, химической и, в определенных случаях, даже к механической обработке.

Уточнив топографию, характер и кинетику появления определенных структурных изменений поверхности при реакции, можно попытаться уловить характер изменений, вызываемых обработкой контактными ядами, промоторами, модификаторами, влияние генезиса и т. д. Совершенно не обследован вопрос о степени распространенности изменений, претерпеваемых контактом, о связи их с типом ускоряемой реакции, с составом и строением реагирующих веществ, со скоростью активирующего процесса.

При ограниченности прямых методов изучения активных поверхностей систематическое комплексное исследование структурных изменений, происходящих под действием каталитической реакции, представляет большой интерес. При разумной постановке такие исследования могут дать существенно новые данные по механизму каталитического процесса и по природе активной поверхности. Эти соображения побудили нас предпринять систематическое электронномикроскопическое исследование изменений, претерпеваемых контактами при реакции.

3. Методика работы и выбор систем

Чем устойчивее основные контуры и размеры объекта, тем надежнее наблюдения над изменениями его поверхности и тем проще их интерпретация. С этой точки зрения массивные контакты — пластинки, проволочки и т. д. — значительно удобнее порошков. Это побудило нас начать исследование с пластинок благородных металлов — палладия, платины, серебра, которые, при большой химической стойкости, часто обладают достаточно сильным каталитическим действием в массивном состоянии и для которых при исследовании легко избежать образования поверхностных пленок иного состава. Электронномикроскопический просмотр массивных образцов на просвет, как правило, невозможен; поэтому основным методом исследования является метод реплик. Недостатком этого метода является не-

сколько пониженная разрешающая способность (~50 Å вместо 20—30 Å) и вероятность изменения свойств поверхности под влиянием ее загрязнения материалом, используемым для снятия реплики. С последним недостатком можно бороться воспроизводимой очисткой поверхности после каждого снятия реплики или применением большого числа идентичных или близких образцов, используемых каждый один раз до снятия с них реплики. Ни один из этих методов не может считаться безукоризненным, но при разумном сочетании они могут обеспечить требующуюся однозначность интерпретации.

Мы остановились на методе подтененных реплик, принцип которого коротко сводится к следующему [10]. Подлежащая изучению очищенная поверхность, поставленная вертикально, обливается 2%-ным раствором коллодия, который, стекая, оставляет тонкий слой раствора, дающий при подсыхании очень тонкую пленку коллодия. Приставшая к поверхности пленка снимается в воде, для чего используется утолщение на ее нижнем конце. Снятая пленка вылавливается на сеточку, служащую поддержкой, и помещается в эвакуированный прибор (рис. 3), в котором напыляется под косым углом молекулярным пучком хрома.

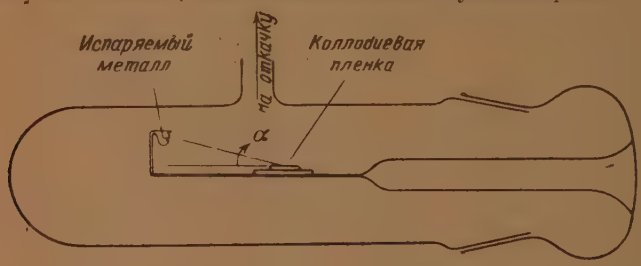


Рис. 3. Схема прибора для подтенения реплик

Подтененные реплики обеспечивают повышенную разрешающую способность и большую рельефность и пространственность снимков.

Проверкой надежности метода могут служить четыре снимка, приводимые ниже:

На рис. 4 показана подтененная реплика, снятая с поверхности чистой жидкой ртути. Нарочно выбран кадр, на котором, наряду с совершенно гладкой и однородной поверхностью, видны отдельные частицы постороннего загрязнения.

На рис. 5 показана реплика, снятая с объектмикрометра светового микроскопа. На фотографии хорошо видны соответствующие делениям прямолинейные полосы, разделяющие, как рвы, участки гладкой поверхности. При бо́льших увеличениях реплика позволяет обнаружить мелкие детали отдельных полос, которые нас пока не интересуют.

Наконец, на фотографиях 6 и 7 показан вид пластинки палладия, не подвергавшейся дополнительной обработке до ее применения в качестве катализатора, и аналогичной металлической пластинки после осторожной полировки мелом с последующей обработкой слабым раствором соляной кислоты для удаления случайно застрявших частиц карбоната. Эти два снимка наглядно демонстрируют несовершенство поверхностей гладких блестящих металлических пластинок, несмотря на совершенную механическую обработку.

Приведенные 4 снимка показывают реальность различия между сильно несходными образцами и принципиальную пригодность выбранного метода для поставленной задачи. Однако при этом возникает одно существенное затруднение. Огромная разрешающая способность электронного микроскопа приводит к наличию в каждом образце, имеющем макроскопические

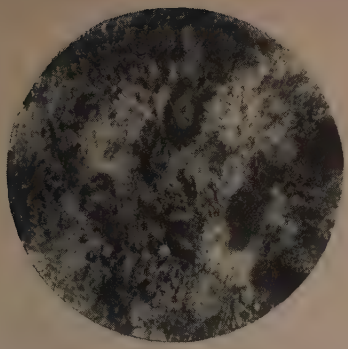


Рис. 1.

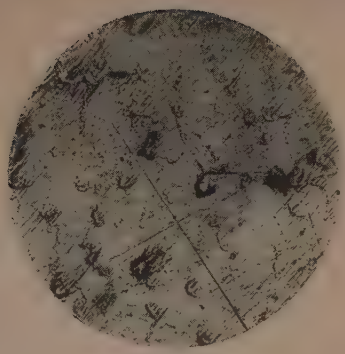


Рис. 2.

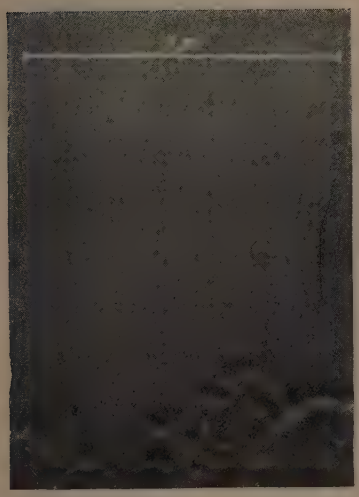


Рис. 4.

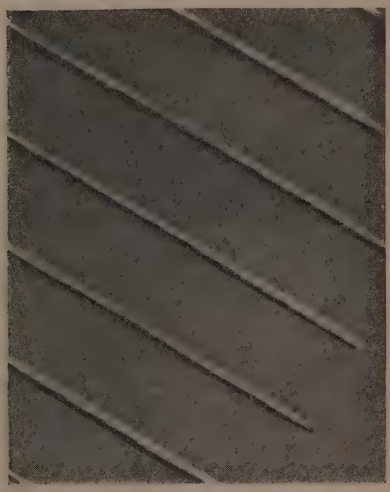


Рис. 5.

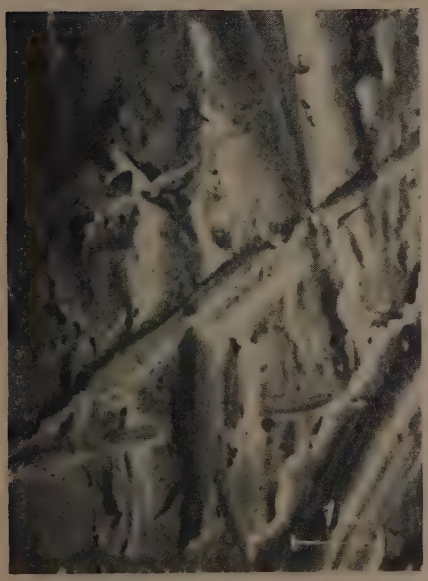


Рис. 6.

Рис. 7.

Рис. 8.

Рис. 9

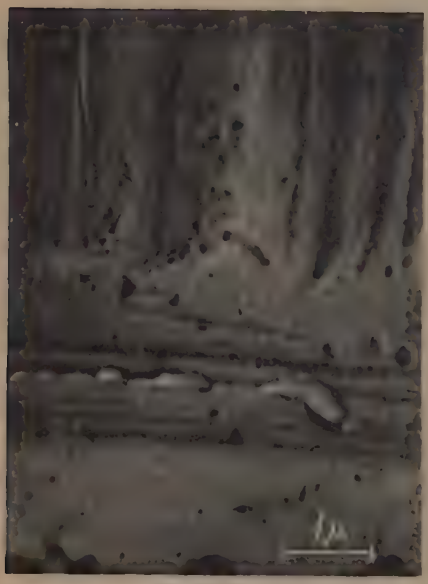


Рис. 10

Рис. 11

Рис. 12

Рис. 13

Рис. 14

размеры, $4 \cdot 10^6$ полей зрения на 1 см² при увеличении в 10 000; при более высоком увеличении число полей соответственно растет. Каждое из полей зрения имеет свою неповторимую индивидуальность и, в то же время, возврат при просмотре следующих реплик к изображению одного и того же поля представляет большие трудности; поэтому приходится оценивать изменения, сравнивая совокупность полей до и после определенной обработки и пытаясь уловить типовые свойства этих полей. На фотографиях 8 и 9, дополняющих фотографию 7, приведены два других поля полированного образца, иллюстрирующие максимальные вариации внешнего электронномикроскопического вида поверхности после полировки. Фотографии 10, 11, 12 в сочетании с фотографией 6, дают вариации картины для металла, не подвергавшегося специальной обработке. Все снимки с полированного металла дают очень сходную картину частых параллельных царапин. Фотографии необработанного металла менее похожи друг на друга, но все же легко распознаются по наличию на них беспорядочно разбросанных крупных царапин и наплывов.

Приведенные фотографии показывают возможность недоразумений в тех случаях, когда наблюдаемые изменения невелики. Можно надеяться устранить эти недоразумения, вводя статистические критерии, увеличивающие надежность сопоставления усредненных данных. Этот прием использован нами в последующих работах.

К счастью, во многих случаях изменение настолько велико, что потребность в статистике полей отпадает. Для иллюстрации этого вывода и показа эффективности электронномикроскопической методики изучения изменений контакта при его работе приводим два снимка, характеризующие изменения, происходящие с металлическим палладием при работе (фото 13 и 14).

Эти реплики сняты с обычного металла, который предварительно в течение 132 часов обрабатывался электролитическим гремучим газом в установке, изображенной на рис. 15 при температуре 175° С. При этом 50% смеси превращалось в воду.

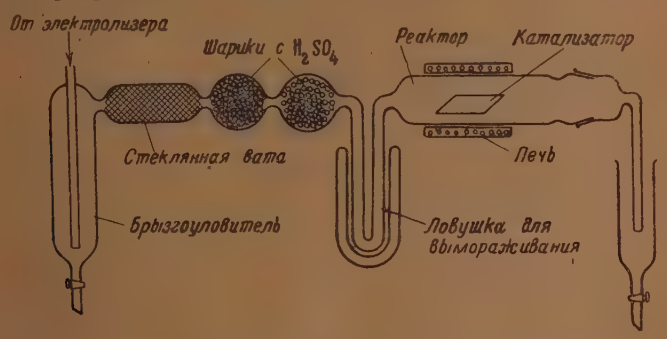


Рис. 15. Схема прибора для окисления водорода на пластинках катализирующего металла

Наличие глубоких изменений поверхности не подлежит сомнению. Ни на одном из многочисленных просмотренных полей не работавшего металла не наблюдается такого сильного рельефа. Там истинная поверхность в пределах разрешающей способности прибора может считаться близкой к геометрической, так как сумма всех добавочных участков поверхности, связанных с углублениями и выступами, не превышает ни на одном из снимков 20% (см. табл. 1).

В то же время для приведенных полей работавшего катализатора дополнительный микрорельеф равен соответственно 50 и 60%.

При более длительной работе микрорельеф увеличивается еще больше. Заметим, что эти вполне реальные изменения структуры лежат за пределами разрешающей способности не только прямого наблюдения, но и обычного микроскопа, и без электронного микроскопа эти изменения вообще ускользнули бы от нашего внимания, проявляясь только в изменении свойств, косвенно связанных с величиной удельной поверхности.

Таблица 1

Число выступов и ям и величина дополнительной поверхности в процентах для неработавшего катализатора

№ образца	Число выступов и ям в поле зрения	Доп. поверхность в % от площ. поля зрения	Примечание
1	130	20	Расчет сугубо оценочный
2	180	10	
3	113	10	

Малость абсолютных поверхностей, имеющих порядок сантиметров для всего образца, делает в этом случае применение прямых адсорбционных методов весьма затруднительным. Остаются такие методы, как каталитическая активность или скорость активированной адсорбции, которые, еще более чем к величине удельной поверхности, чувствительны к изменению качества последней. Следовательно, нет и косвенных данных, позволяющих проследить за микрорельефом поверхностей изучаемого типа. Позволительно предположить возможность обнаружения аналогичных изменений поверхности в ряде случаев, для которых эти изменения никогда не доходят до величин, доступных более грубым методам и поэтому до сих пор не отмечавшихся, и можно надеяться, что проектируемое широкое обследование систем вскроет немало новых случаев изменения структуры поверхности контактов при катализе и адсорбции.

Выводы

1. Разобраны возможные механизмы изменения поверхности катализатора при гетерогенном катализе.
2. Показано значение исследования таких изменений для выяснения механизма действия катализатора и структуры активной поверхности.
3. К изучению этих изменений впервые применен метод теневых реплик.
4. Сравнено состояние поверхности необработанного и полированного металла.
5. Показано резкое изменение структуры поверхности палладиевого катализатора при образовании воды из гремучего газа. Эти изменения увеличиваются при увеличении длительности работы контакта.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
18.V.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Д. И. Менделеев и контактные явления, изд. АН СССР, 1934.
2. Н. Д. Зелинский, Избр. труды, том II. Катализ, 1941.
3. А. А. Баландин и В. В. Патрикеев, ДАН, **40**, 171, 1943.
4. Райдил и Тэйлор, Катализ в теории и практике, пер. под ред. А. А. Баландина, стр. 142, 143. Ленинград, 1933.
5. Ададуров и Диденко, Журн. прикл. хим., **7**, 1339, 1934; Ададуров, Журн. физ. хим., **7**, 765, 1936.
6. Berliner, Wied. Ann. Phys. Chem., **33**, 289, 1888.
7. Л. Г. Гурвич, ЖФ-ХО, **48**, 856, 1916.
8. M. A. Schirmann, Z. techn. Physik, **10**, 640, 1929.
9. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **16**, 39, 1946.
10. Williams a. Wyckoff, J. appl. Phys., **17**, 23, 1946.

СОРБЦИЯ И СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

III. ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ПОРИСТОСТИ УГЛЯ И СОРБЦИЯ ВОДЯНЫХ ПАРОВ

М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина

Согласно предложенной нами гипотезе о природе сорбции водяных паров на активных углях [1,2] до области резкого подъема S-образной изотермы происходит мономолекулярная адсорбция паров воды. Образование конденсированной адсорбционной пленки создает условия смачивания и вызывает заполнение микропор угля в результате капиллярной конденсации. Равновесное давление p^* в объеме, соответствующее двумерному давлению насыщенного пара для адсорбционной пленки, зависит от дифференциальной теплоты адсорбции и понижается для более активных участков поверхности — мелких пор угля. Неоднородность поверхности угля для физической адсорбции приводит к последовательному заполнению микропор угля с возрастающими размерами в относительно узком интервале давлений.

Возрастание размеров пор в результате прогрессирующего активирования угля вызывает уменьшение дифференциальных теплот адсорбции. Это сказывается на повышении давлений p^* для всех пор угля, приводящем к смещению области крутого подъема изотерм сорбции в сторону более высоких относительных давлений. Напротив, окисление угля с образованием кислых поверхностных окислов повышает значения дифференциальных теплот адсорбции, уменьшает величины p^* и вызывает смещение изотерм в сторону более малых относительных давлений [2].

Качественно аналогичный эффект прогрессирующему активированию угля можно получить путем введения в уголь небольших количеств хорошо адсорбирующихся паров, заполняющих наиболее активные участки поверхности угля, т. е. часть объема наиболее мелких пор. Отравление (блокировка) самых активных участков поверхности должно привести к снижению дифференциальных теплот адсорбции водяных паров и к смещению изотерм в область более высоких относительных давлений.

Наоборот, образование в угле дополнительного количества мелких пор из разновидности микропор должно сопровождаться смещением изотерм в область более низких относительных давлений. Этому случаю соответствует обеззоливание технических углей, когда в результате удаления золы из угля образуются новые достаточно мелкие микропоры.

Как выключение части объема микропор для процесса сорбции водяных паров путем предварительного заполнения адсорбированным органическим паром, не растворяющимся в воде, так и образование новых пор при обеззоливании угля по существу являются способами изменения характера пористости углей. Эти способы не связаны с обычными процессами активирования углей, и их исследование может дать дополнительные сведения о природе сорбции водяных паров активными углями.

Экспериментальная часть

1. В качестве объекта исследования применялся беззольный уголь из сахара, полученный активированием сахарного кокса углекислым

газом при 1000° С до обгара в 50,6% во вращающейся кварцевой реторте [3]. Время активирования для навески кокса в 10 г составляло 5,5 час. при скорости тока углекислого газа 60 см³/мин. Основная порция угля представляла смесь углей, полученных при совершенно идентичных условиях. Фракция зерен угля, задержанная при рассеве между ситами с отверстиями в 75 и 166 μ, применялась для опытов сорбции паров. Этот образец угля мы обозначим А11. Пылевидная фракция, прошедшая через сито с отверстиями в 166 μ, несколько отличается по активности. Она применялась для опытов адсорбции растворенных веществ и в дальнейшем будет обозначаться индексом А12. В табл. 1 приведены данные об адсорбции из водных растворов веществ с различными размерами молекул или частиц. Условия опытов оставались стандартными [4]. Величины адсорбции выражены в процентах ($a\% = \frac{(C_0 - C)\,100}{C_0}$).

Таблица 1

Величина адсорбции растворенных веществ углями А11 и А12

Вещество	А11	А12
Уксусная кислота	28,5	32,6
Пропионовая кислота	50,8	53,9
Валерьяновая кислота	97,9	95,8
Гептиловая кислота	95,8	95,8
Фенол	87,4	89,7
Иод	97,1	97,6
Метиленовая голубая	80,3	98,3

Образцы углей А11 и А12 по своему характеру пористости приближаются к углю А6, описанному во 2-м сообщении [2].

2. В качестве парообразного вещества для отравления наиболее активных участков поверхности угля по отношению к сорбции водяных паров мы применили в первой серии опытов бензол. Для этой цели на нормально эвакуированных в чашечках сорбционных весов навесках угля (обезгаживание при 450°) после термостатирования при 20° С производилась адсорбция паров бензола в различных малых количествах, которые определялись тем, чтобы равновесное давление было мало (порядка 10^{-4}—10^{-3} мм Hg). При этих условиях бензол удерживается углем столь прочно, что чрезвычайно медленно десорбируется даже в высоком вакууме при 20° С. На подготовленных таким образом навесках угля по методу сорбционных весов измерялись изотермы сорбции и десорбции водяных паров. Так как водяные пары начинали заметно сорбироваться только при относительных давлениях около 0,3, когда отсчеты давления велись уже по обычному манометру с точностью до 0,01 мм Hg, то ничтожное равновесное давление паров бензола не приходилось учитывать даже в виде поправки. Величины сорбции водяных паров относились к навескам исходных чистых углей, не содержащих паров бензола.

Опыт № 1 по сорбции водяных паров поставлен с чистым углем А11. В опыте № 2 (серия параллельных опытов) величина адсорбции бензола составляла от 0,52 до 0,55 мМ/г или в среднем 0,535 мМ/г. Объем адсорбированного бензола в виде жидкости был равен $w = 0{,}0475$ см³/г. Равновесное давление паров бензола составляло $p = 1{,}64 \cdot 10^{-4}$ мм Hg. В опыте № 3 (среднее из ряда опытов) предварительная адсорбция бензола была равна $a = 0{,}93$ — $0{,}94$ мМ/г или в среднем 0,935 мМ/г, $w = 0{,}0830$ см³/г и $p =$

$=1{,}04\cdot10^{-3}$ мМ Hg. В аналогичных измерениях, объединенных под наименованием опыта № 4, величина адсорбции бензола $a=1{,}93$—$1{,}99$ мМ/г или в среднем 1,96 мМ/г. Объем адсорбированного бензола в жидком виде был равен $w=0{,}174$ см³/г и равновесной давление $p=8{,}68\cdot10^{-3}$ мм Hg.

Результаты параллельных опытов хорошо совпадали; все точки изотерм адсорбции бензола укладывались на предварительно измеренную при 20° изотерму адсорбции для угля А11. Точки параллельных опытов сорбции водяных паров также хорошо ложились на одну и ту же кривую. По этой причине мы и имели возможность объединить все результаты параллельных измерений в один опыт.

На рис. 1 приведены ветви сорбции изотерм водяных паров при 20° С. Номера кривых соответствуют указанным выше номерам опытов.

Все измеренные изотермы сорбции водяных паров имели типичную S-образную форму и характеризовались гистерезисом. Изотерма сорбции для чистого угля А11 по форме не отличается от изотермы для угля А5⁴ (рис. 6 2-го сообщения [2]). Введение возрастающих малых количеств бензола в уголь вызывает смещение изотерм в область более высоких относительных давлений без существенного изменения формы кривых. Параллельно наблюдается возрастание по площади и ширине области гистерезиса. При указанном порядке введения паров десорбционная ветвь обычно в начальном участке совпадает с ветвью сорбции, и эвакуирование при 20° приводит к полному удалению сорбированных паров воды. Только при весьма длительном эвакуировании при 20° С наблюдается заметная десорбция паров бензола; эвакуирование при 450° С сопровождается количественной десорбцией паров бензола, и вес угля в чашечке сорбционных весов становится точно равным исходной навеске чистого угля.

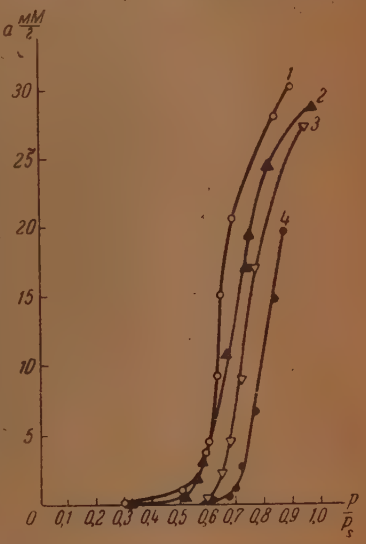


Рис. 1. Изотермы сорбции водяных паров при 20° С на угле А11 с различным содержанием предварительно адсорбированных паров бензола

Введение в уголь паров бензола заметно снижает предельные величины сорбции водяных паров. Так, для чистого угля $a_s=31{,}1$ мМ/г, в опыте № 2 $a_s=29{,}0$ мМ/г, в опыте № 3 $a_s=27{,}6$ мМ/г и в опыте № 4 $a_s=20{,}8$ мМ/г. Соответствующие объемы ожиженных водяных паров составляют в опытах: № 1 $w_s=0{,}562$ см³/г, № 2 $w_s=0{,}524$ см³/г, № 3 $w_s=0{,}497$ см³/г и № 4 $w_s=0{,}376$ см³/г. Эти значения отвечают относительным давлениям паров воды 0,95. Следовательно, введение в уголь максимального в наших опытах количества бензола $w=0{,}174$ см³/г приводит к уменьшению практически предельной величины сорбции водяных паров в опыте № 4 от $w_s=0{,}562$ для чистого угля А11 до $w_s=0{,}376$, т. е. на 0,186 см³/г.

Эффект смещения изотерм сорбции водяных паров может быть оценен либо по отрезку y, отсекаемому на оси давлений продолжением почти прямолинейного участка ветви сорбции для области ее резкого подъема до пересечения с осью давлений, либо, что более наглядно, по величинам относительных давлений, соответствующих половинному насыщению угля, т. е. достижению значения $a=0{,}5\ a_s$ для ветвей сорбции и десорбции изотерм. Эти данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Равновесные относительные давления, отвечающие половинному насыщению углей водяным паром при 20° С. Уголь А11

№ опыта	Содержание C_6H_6 в угле мМ/г	Равновесные относительные давления	
		ветвь сорбции	ветвь десорбции
1	0	0,65	0,59
2	0,535	0,72	0,63
3	0,935	0,75	0,64
4	1,96	0,80	0,68

Существенное возрастание относительных давлений наглядно свидетельствует о смещении изотерм по мере увеличения добавок адсорбированных паров бензола в область более высоких относительных давлений и о гидрофобизации углей. Аналогичный вывод может быть сделан по изменению величин отрезков y. Так, для ветвей сорбции изотерм в опыте № 1 (чистый уголь) $y=0{,}59$, в опыте № 3 $y=0{,}66$ и в опыте № 4 $y=0{,}71$.

Наблюдаемое на опыте смещение изотерм находится в соответствии с гипотезой о механизме сорбции водяных паров [2]. Адсорбция паров бензола выключает наиболее активные участки (узкие поры) поверхности для сорбции водяных паров. В результате возрастают давления p^* в объемной фазе, соответствующие достижению двумерного давления насыщенного пара π_s. Поэтому образование конденсированной мономолекулярной пленки и связанное с ним заполнение пор за счет вынужденной капиллярной конденсации происходят при больших относительных давлениях, что и обусловливает смещение изотерм сорбции водяных паров.

Для оценки эффекта понижения сорбции водяных паров в результате введения малых добавок паров бензола в уголь мы приводим в табл. 3 величины сорбции паров воды для ветвей сорбции и десорбции изотерм при характерных относительных давлениях. Эти величины интерполированы по графикам изотерм.

Таблица 3

№ опыта	Содержание C_6H_6 в угле мМ/г	Величины сорбции водяных паров при относительных давлениях:											
		для ветви сорбции изотермы:						для ветви десорбции изотермы:					
		0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40
1	0	0,30	0,95	4,30	22,5	27,1	29,1	29,7	28,4	26,6	16,0	0,95	0,30
2	0,535	0,05	0,30	4,75	13,20	22,5	28,2	28,6	27,7	25,3	6,25	—	—
3	0,935	—	—	0,30	6,35	21,5	26,9	27,3	26,3	23,0	1,10	0,20	—
4	1,96	—	—	0,10	1,10	9,5	20,0	20,0	18,3	14,2	0,20	0,07	—

3. Сорбированные в присутствии ензола водяные пары непрочно удерживаются на поверхности угля. Для более детального исследования этого вопроса мы поставили специальный опыт. На эвакуированной при 450° навеске угля было сорбировано при 20° С $a_1=5{,}38$ мМ/г (97,0 мг/г) водяных паров, причем равновесное относительное давление p/p_s составляло 0,56. Через 24 часа в прибор сделан впуск небольшого количества бензола, соответствующего в отсутствие водяных паров равновесному давлению

порядка 10^{-3} мм Hg. Привес угля отвечал сорбции паров бензола $a_2 = 1{,}77$ мМ/г (138 мг/г), причем относительное равновесное давление водяных паров в системе возросло до 0,63 за счет некоторого вытеснения водяных паров парами бензола. Однако этот эффект вытеснения относительно невелик и его легко приблизительно учесть. В самом деле, концентрация водяных паров при 20° и относительной влажности $\varphi = 0{,}63$ составляет $C = 10{,}9$ мг/л; соответственно, при $\varphi = 0{,}56$ $C = 9{,}7$ мг/л. Изменение относительной влажности от 0,56 до 0,63 связано с возрастанием концентрации водяных паров на величину $\Delta C = 1{,}2$ мг/л. Объем свободного («вредного») пространства в системе нашего прибора не превышал 0,4 л. Поэтому наблюдавшаяся десорбция водяных паров в результате сорбции бензола для навески угля около 50 мг не превышала 0,4 мг или 8 мг для одного грамма угля. По сравнению с сорбированным количеством водяных паров ($a_1 = 97$ мг/г) это — относительно небольшая величина. Все же можно считать, что действительно сорбированное количество паров воды в смеси с бензолом составляет $a_2' = 97 - 8 \approx 90$ мг/г и количество сорбированных паров бензола соответственно больше на эту величину: $a_2' = 138 + 8 \approx 146$ мг/г. Суммарная величина сорбции паров воды и бензола соответствует $a_\Sigma = a_2' + a_2' = 235$ мг/г.

Через 2 часа осуществлена десорбция откачиванием пара из прибора. В табл. 4 приведены результаты опыта десорбции.

Таблица 4

Десорбция смеси паров воды и бензола с угля А11

№ п.п.	Условия десорбции	Относительное давление p/p_s по отношению к воде	Суммарная величина сорбции a_Σ мг/г
1	Исходное состояние системы	0,63	235
2	После 5-мин. осторожного эвакуирования при 20°С	0,535	148
3	То же	0,10	135
4	После 5-часового эвакуирования при 20° С при полном открытии крана к насосу	$6 \cdot 10^{-4}$	115
5	То же	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$	107
6	Эвакуирование при 450°С	$\sim 10^{-7}$	0

Из опыта десорбции совершенно ясно вытекает, что при осторожном кратковременном эвакуировании при едва открытом кране к насосу (стадии 2—3 табл. 4) практически нацело десорбируются водяные пары. Десорбция оставшихся паров бензола при 20° С протекает крайне медленно (стадии 4—5); десорбция происходит быстро и нацело при эвакуировании угля при 450° С.

Эти опыты наглядно иллюстрируют различие в прочности связи паров воды и бензола с поверхностью угля.

4. Во второй серии опытов в качестве органического вещества применяется дибутилфталат (ДБФ). При обычных условиях упругость насыщенного пара ДБФ ничтожно мала. Однако при 110° давление насыщенного пара становится заметным, что и позволяет осуществить сорбцию паров ДБФ навесками угля. Для этой цели в эксикатор помещались стаканчик с химически чистым ДБФ и широкие стаканчики для взвешивания с небольшими навесками угля. Эксикатор выдерживался в сушильном шкафу длительное время при 110°. Время от времени уголь перемешивался и

взвешивался. За 15 суток при нагревании шкафа по 8—10 час. в день достигалась максимальная в наших опытах величина сорбции паров ДБФ в 466,8 мг/г. Варьируя время опыта, мы получили навески угля А11, содержащие 0,221; 0,568 и 1,675 мМ/г ДБФ.

Параллельно мы поставили опыты по введению ДБФ в уголь из раствора в хлороформе. Предварительно было показано, что хлороформ быстро десорбируется из угля при температуре 110°. Навеска угля выдерживалась сутки с разбавленным раствором ДБФ в хлороформе; после отделения угля от раствора производилось высушивание угля при 110° до постоянного веса. Контрольным опытом служило поведение навески ДБФ, к которой добавлялся избыток хлороформа.

Как показали дальнейшие опыты, способ введения ДБФ в уголь не отражался на результатах исследования.

5. Прежде всего мы изучили влияние содержания ДБФ в угле на адсорбцию растворенных в воде веществ: пропионовой кислоты (C_0 =10,25 мЕ/л), фенола (C_0 =11,2 мМ/л) и метиленовой голубой (C_0 =1500 мг/л). Для опытов применялся уголь А12. ДБФ вводился в уголь по методу адсорбции паров. Опыты проводились обычным образом; время перемешивания угля с раствором в пробирках составляло по 1 часу для растворов пропионовой кислоты, 2 часа для фенола и 24 часа — в случае раствора метиленовой голубой. На 25 см³ раствора брались навески угля в 0,1 г (из расчета на чистый уголь).

Результаты опытов проведены в табл. 5; величины адсорбции выражены в процентах ($a\%_0 = \frac{(C_0 - C)\,100}{C_0}$).

Таблица 5

Адсорбция растворенных веществ и содержание ДБФ в угле А12

Содержание ДБФ в угле в мМ/г	Величины адсорбции в %		
	пропионовой кислоты	фенола	метиленовой голубой
0	53,9	89,7	98,3
0,098	45,9	88,7	97,5
0,223	37,0	82,8	95,0
0,403	33,0	77,2	90,7

Для сравнения был получен уголь А12 с содержанием ДБФ в 0,397 мМ/г путем пропитки угля раствором ДБФ в хлороформе. Величина адсорбции пропионовой кислоты этим углем составляла 33,0%. Таким образом, способ введения ДБФ в уголь не оказывал влияния на результаты опытов.

Из таблицы следует, что введение ДБФ в уголь приводит к заметному снижению адсорбции растворенных веществ; наибольший эффект наблюдается для пропионовой кислоты. Заметим, что на основании контрольных опытов по взбалтыванию чистого ДБФ с растворами эффект растворения ничтожно мал, учитывая весьма малое содержание ДБФ в навеске угля в 0,1 г (от 2 до 11 мг). Как раз растворенные вещества и были избраны для опытов по признаку наименьшей абсорбции чистым ДБФ.

Приведенные измерения показывают, что эффект снижения адсорбции растворенных веществ в зависимости от содержания ДБФ в угле не слишком значителен, в особенности в случае фенола и метиленовой голубой.

6. На образцах угля А11, содержащих различные количества ДБФ,

были поставлены вакуумные опыты по измерению изотерм сорбции и десорбции водяных паров. Эвакуирование углей производилось при 20° С.

Полученные изотермы адсорбции изображены на рис. 2. Кривая *1* отвечает чистому углю А11, кривая *2* — углю А11 с содержанием 0,221 мМ/г ДБФ, кривая *3* — 0,568 мМ/г ДБФ и, соответственно, кривая *4* — количеству ДБФ в угле в 1,676 мМ/г.

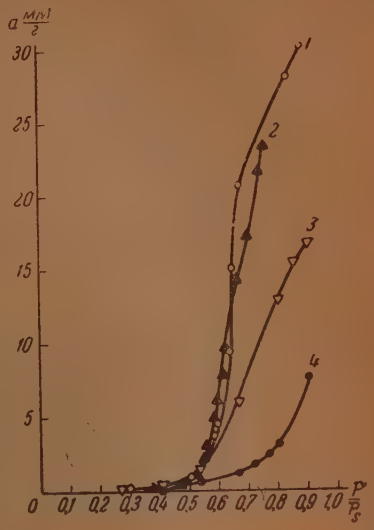


Рис. 2. Изотермы сорбции водяных паров при 20° С на угле А11 с различным содержанием предварительно адсорбированных паров дибутилфталата

Относительное расположение изотерм в данном случае несколько различно. Типичное смещение наблюдается только для кривой *4*; для остальных кривых главным образом изменяется угол наклона прямолинейных участков. Начальные участки изотерм *1—3* не слишком существенно отличаются друг от друга. Ранее мы показали [2], что адсорбция и капиллярная конденсация водяных паров в основном происходит в микропорах угля. Недоступность наиболее мелких пор этой разновидности, благодаря эффекту ультрапористости для крупных молекул дибутилфталата (M =278), служит объяснением относительно малого влияния адсорбированного ДБФ в начальной области изотерм сорбции водяных паров.

По мере увеличения содержания ДБФ в угле резко уменьшаются предельные величины сорбции водяных паров. Вместо a_s=30,1 мМ/г для чистого угля А11 мы имеем a_s =16,7 мМ/г для угля с содержанием 0,568 мМ/г ДБФ и a_s =9,7 мМ/г для угля с 1,67 мМ/г ДБФ. В табл. 6 приведены равновесные давления водяных паров, соответствующие половинному насыщению угля, т. е. величинам сорбции a=0,5 a_s.

Таблица 6

Равновесные относительные давления, отвечающие половинному насыщению углей водяными парами при 20° С. Уголь А11

(Для ветви сорбции изотерм)

№ опыта	Содержание ДБФ в угле a мМ/г	Равновесное давление p/p_s
1	0	0,65
2	0,221	0,71
3	0,568	0,72
4	1,675	0,85

Возрастание относительных давлений, приведенных в табл. 6, свидетельствует о гидрофобизации угля. Менее резкое изменение показывают отрезки y. Однако для опыта № 4 табл. 6 y=0,76 вместо y=0,65 для чистого угля.

Количества введенного ДБФ в опытах 2—3 табл. 6 примерно соответствуют равным заполнениям объема пор. Более детально это показано в табл. 7.

Таблица 7

Сопоставление заполнений объема пор угля А11 в опытах с бензолом и ДБФ

Бензол		ДБФ	
a мМ/г	w см³/г	a мМ/г	w см³/г
0,535	0,047	0,221	0,059
0,935	0,083		
1,96	0,174	0,568	0,148
		1,675	0,445

Сопоставление результатов опытов табл. 2 и 6 с учетом данных табл. 7 позволяет сделать вывод о том, что эффект гидрофобизации угля ДБФ несколько меньший, чем в случае бензола. Вероятно, это связано с тем, что молекулы ДБФ значительно больше по размерам молекул бензола.

В табл. 8 приводятся величины сорбции паров воды для ветвей сорбции и десорбции изотерм при характерных относительных давлениях (интерполировано по графикам изотерм).

Таблица 8

Величины сорбции водяных паров при 20° С в мМ/г углем А11 в зависимости от содержания ДБФ в угле

№ опыта	Содержание ДБФ в угле мМ/г	Величина сорбции водяных паров при относительных давлениях											
		для ветви сорбции изотермы:						для ветви десорбции изотермы:					
		0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40
1	0	0,30	0,95	4,30	22,5	27,1	29,1	29,7	28,4	26,6	16,0	0,95	0,30
2	0,221	0,15	0,62	6,0	16,1	26,5							
3	0,568	0,25	0,85	3,0	7,35	12,5	16,4	16,6	16,5	12,6	7,15	2,10	1,25
4	1,675	0,05	0,33	0,75	1,38	2,95	7,15						

Сопоставление величин сорбции для опытов 1—4 позволяет наглядно оценить эффект снижения сорбции водяных паров в результате введения ДБФ в уголь.

7. Введение ДБФ в уголь для уменьшения сорбируемости водяных паров несомненно связано с понижением чистой адсорбционной способности угля. Дополнительный эффект растворения органических паров в пропитке угля, т. е. процесс абсорбции, вряд ли может компенсировать отравление поверхности угля за счет посторонней хорошо адсорбирующейся добавки.

Для оценки этого эффекта были поставлены специальные опыты по исследованию изотерм адсорбции паров бензола вакуумным методом как на чистом угле А11, так и на угле, содержащем различные добавки ДБФ. Предварительное эвакуирование углей производилось при 20°С. Результаты опытов изображены на рис. 3. Как и ранее, величины адсорбции паров бензола относились к чистому углю.

На рис. 3 изотерма *1* отвечает чистому углю А11, изотерма *2* — углю А11 с содержанием 0,221 мМ/г ДБФ и, соответственно, изотерма *3* — 0,568 мМ/г и изотерма *4* — 1,675 мМ/г ДБФ. На оси ординат графика отложены величины адсорбции в мМ/г и на оси абсцисс — логарифмы увеличенных в 1000 раз равновесных давлений. Семейство изотерм указывает на весьма значительное снижение адсорбционной способности угля А11, содержащего различные количества ДБФ, по сравнению с чистым углем А11.

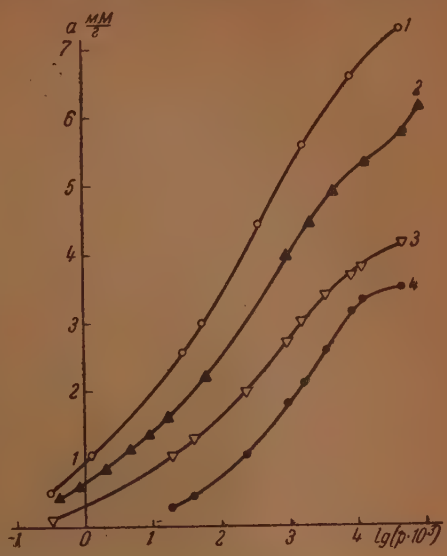


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С на угле А11 с различным содержанием предварительно адсорбированных паров ДБФ

8. Технические активные угли, как правило, содержат в большем или меньшем количестве золу. Обычно содержание золы не превышает 10%, хотя в отдельных случаях может достигать 30—35%.

В качестве объектов исследования применялись следующие образцы активных углей, полученных в лабораторных условиях:

1. Гранулированный уголь С на основе малозольного антрацита. Активирован водяным паром при 900° С и тщательно экстрагирован водой для удаления зольных элементов, растворимых в воде. Зольность угля 10,11%. Обозначение угля С (10%).

2. Гранулированный уголь D на основе зольного антрацита. Активирован водяным паром при 900° и тщательно экстрагирован водой. Зольность угля 26,11%. Обозначение угля D (26%).

3. Уголь Е, полученный по сернистокалиевому методу из торфа. На окончательное промывание угля водой обращено особое внимание. Зольность угля 10,08%. Обозначение угля Е (10%).

Для обеззоливания навески углей по 15 г дважды обрабатывались в платиновой чашке на водяной бане концентрированной фтористоводородной кислотой с выпариванием до сухого состояния угля и прекращения видимого выделения паров. Далее угли обрабатывались при нагревании соляной кислотой (1 : 1), длительно промывались дестиллированной водой при кипячении вначале в платиновой чашке и в заключение в кварцевой колбе до отрицательной реакции на ион хлора, дополнительно кипятились со слабым раствором аммиака и окончательно промывались до отрицательной реакции на ионы Cl′ и OH′ и высушивались при 110° С до постоянства веса. В результате полученные образцы углей имели следующее содержание зольных элементов:

1) Уголь С	0,26%	Обозначение угля С (0,26%)
2) Уголь D	0,89%	Обозначение угля D (0,89%)
3) Уголь Е	0,36%	Обозначение угля Е (0,36%)

В связи со значительным содержанием золы в угле D представляло интерес оценить сорбционные свойства по парам бензола и воды собственно золы угля. Для этой цели гранулы угля D озолялись в тигле. После

полного выгорания углерода в тигле оставались неизмененные по форме гранулы темнооранжевого цвета, состоящие только из золы. Несмотря на их малую прочность, удалось перевести несколько гранул без разрушения в чашечку сорбционных весов и исследовать изотермы сорбции паров бензола и воды. Эти гранулы из золы мы будем обозначать «зола D».

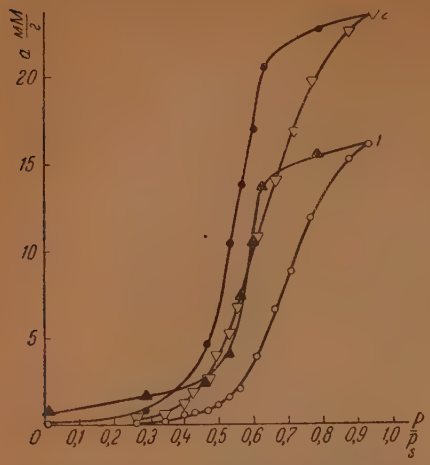


Рис. 4. Изотермы сорбции и десорбции водяных паров при 20° С на угле С до (1) и после (2) обеззоливания

На рис. 4 изображены изотермы сорбции и десорбции водяных паров для угля С до и после обеззоливания. Изотерма для зольного угля С (10%) имеет типичную S-образную форму. Средний, резко поднимающийся участок кривой, практически прямолинеен. Предельная величина сорбции достигается приблизительно при $p/p_s = 0{,}9$, причем ветви сорбции и десорбции не обнаруживают тенденции асимптотически приближаться к вертикальной оси для относительного давления, равного единице. Сорбция необратима, и область гистерезиса резко выражена. Благодаря содержанию зольных элементов ветвь десорбции изотермы для ее начального участка характеризуется резко повышенными величинами сорбции по сравнению с прямым сорбционным процессом, и при относительном давлении, практически равном нулю, уголь прочно удерживает около 0,5 мМ/г воды, которая может быть удалена только при эвакуировании при 450°С.

Изотермы сорбции и десорбции для обеззоленного угля С (0,26%) имеют в общем аналогичный характер. Отличие заключается в существенном возрастании предельной величины сорбции водяного пара и в заметном сближении ветвей сорбции и десорбции изотермы, в особенности в начальной области. Однако полной обратимости процесса для начального участка изотермы мы не наблюдаем.

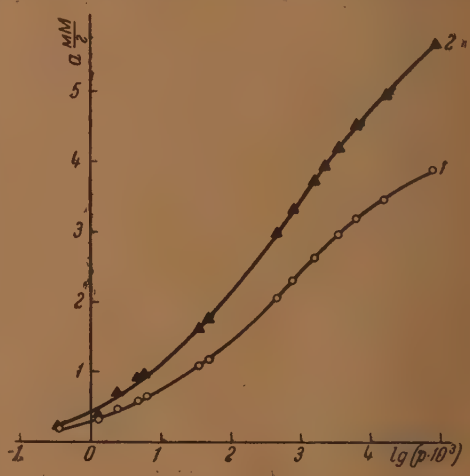


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С на угле С до (1) и после (2) обеззоливания.

В результате удаления золы из угля образовались новые, достаточно мелкие поры из разновидности микропор. Это привело, во-первых, к существенному возрастанию чистой адсорбционной способности угля по отношению к парам бензола (рис. 5), и, во-вторых, к общему увеличению сорбции водяных паров, в частности, и предельной величины сорбции. Появ-

ление новых достаточно мелких микропор вызвало смещение изотерм сорбции и десорбции водяных паров для обеззоленного угля по сравнению с необеззоленным в область более низких относительных давлений. Другими словами, уголь после обеззоливания стал более гидрофильным. Этот вывод находится в соответствии с гипотезой о механизме сорбции водяных паров.

Аналогичный характер имеют изотермы сорбции и десорбции водяных паров для обычного и обеззоленного углей D (рис. 6). На рисунке более ясно заметно уменьшение площади гистерезисной петли изотермы для обеззоленного образца угля. Удаление золы также приводит к существенному возрастанию адсорбционной способности угля по парам бензола в результате обеззоливания (рис. 7 кривая *2*). В соответствии с возрастанием объема микропор угля увеличивается предельная величина сорбции водяных паров.

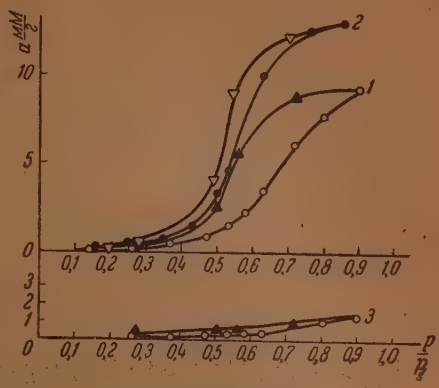


Рис. 6. Изотермы сорбции и десорбции водяных паров при 20° С на угле D до (*1*) и после (*2*) обеззоливания и на гранулах из золы (*3*)

Кривая *3* на рис. 6 обозначает изотермы сорбции и десорбции водяных паров на гранулах, состоящих только из золы угля D. Так как объем гранул почти не изменяется в результате сгорания углерода, то суммарный объем пор гранул из золы значительно выше объема пор угля D. Несмотря на это, зола угля D в малой степени сорбирует водяные пары. Повидимому при озолении угля и прокаливании золы произошло разрушение мелких пор и спекание малых частиц зольных элементов. Все это привело к резкому уменьшению удельной поверхности. Иллюстрацией этому выводу может служить изотерма адсорбции паров бензола для гранул из золы угля D (кривая *3* на рис. 7). Эти гранулы едва заметно адсорбируют бен-

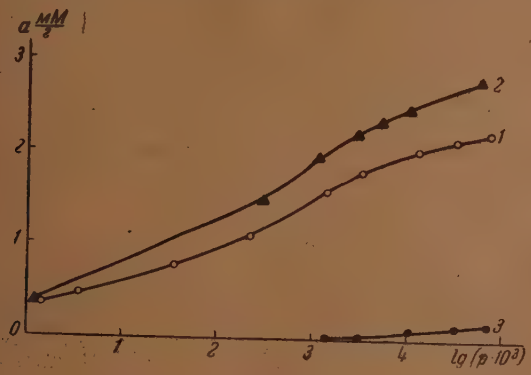


Рис. 7. Изотермы адсорбции паров бензола при 29° С на угле D до (*1*) и после (*2*) обеззоливания и на гранулах из золы (*3*)

зол, причем измеримая адсорбция паров бензола наблюдается только при относительно высоких равновесных давлениях. Таким образом, зола угля D

но характеризуется высокой сорбционной способностью по отношению к водяным парам. Повидимому, ее присутствие на поверхности угля не ведет к сколь-либо существенному возрастанию гидрофильных свойств угля.

Изотермы сорбции паров воды и бензола для углей Е имеют аналогичный характер.

Во втором сообщении [2] мы показали, что процесс сорбции водяных паров в основном сводится к заполнению микропор угля ожиженным паром. Выше мы сделали предположение о возрастании объема микропор в результате обеззоливания углей. Поэтому важно сравнить объемы микропор всех образцов углей и предельные объемы сорбированных водяных паров, рассматриваемые в виде жидкости, w_s. Это сопоставление делается в табл. 9. Объемы микропор углей определены по методу Дубинина и Завериной [5].

Таблица 9

Объемы микропор и предельные объемы сорбированных паров воды

Уголь	$v_{мк}$ см³/г	w_s см³/г
C (10%)	0,30	0,29
C (0,26%)	0,43	0,43
D (26%)	0,18	0,17
D (0,89%)	0,22	0,23
E (10%)	0,45	0,42
E (0,36%)	0,75	0,74
A11	0,61	0,60

Из таблицы следует, что для зольных и обеззоленных углей, а также угля А11 предельные объемы сорбированных водяных паров w_s практически совпадают с объемами микропор углей. Поэтому общее возрастание сорбции водяных паров в результате удаления золы из углей является следствием увеличения объемов микропор.

Тот факт, что адсорбция и капиллярная конденсация водяных паров происходят в объеме микропор угля, обычно заполняющихся в результате адсорбции органических паров, например, метилового спирта, бензола и т. п. [5,6], имеет важное значение для изучения структуры микропор. Это различие обязано малому размеру молекул воды по сравнению с молекулами органических веществ.

9. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С для исследованных образцов углей были рассчитаны по уравнению Дубинина и Радушкевича [4]:

$$a = \frac{w_0}{v} e^{-B\frac{T^2}{\beta^2}\left(\lg\frac{p}{p_s}\right)^2}, \qquad (1)$$

где a — величина адсорбции паров в мМ/г, v — объем 1 мМ ожиженного пара при температуре опыта в см³ (для бензола при 20° С $v = 0{,}088$ см³/мМ), T — абсолютная температура, β — коэффициент аффинности (для бензола, как для стандартного пара, β принят равным единице), p_s — упругость насыщенного пара при температуре опыта (для бензола при 20° С $p_s = 75{,}0$ мм Hg) и p — равновесное давление в мм Hg. Константы уравнения w_0 и B представляют суммарный объем заполненного ожиженным паром адсорбционного пространства при $p = p_s$ в см³/г. и константа B зависит от характера пористости адсорбента, определяющего распределение объема адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам.

Так как коэффициенты аффинности характеристических кривых для различных паров вычисляются по отношению к характеристической кривой бензола, то уравнение (1) для бензола ($\beta = 1$) приобретает вид:

$$a = \frac{w_0}{v} e^{-BT^2\left(\lg \frac{p}{p_s}\right)^2}, \tag{2}$$

или после логарифмирования:

$$\lg a = C - D\left(\lg \frac{p_s}{p}\right)^2, \tag{3}$$

где

$$C = \lg \frac{w_0}{v} \tag{4}$$

и

$$D = 0{,}434BT^2. \tag{5}$$

При соответствии уравнения опытным данным экспериментальные точки в координатах $\lg a - (\lg \frac{p_s}{p})^2$ ложатся на прямую линию с отрезком, отсекаемым на оси ординат C и угловым коэффициентом D. Определив графически параметры C и D, легко вычислить по формулам (4) и (5) константы уравнения изотермы адсорбции (2) w_0 и B.

Для всех исследованных углей уравнение применимо в интервале относительных давлений паров бензола $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ до 0,2—0,5.

Вычисленные параметры уравнения изотермы в линейной форме C и D и константы уравнения изотермы w_0 и B приведены в табл. 10, где для сравнения содержатся объемы микропор $v_{ми}$ см³/г для всех углей.

Таблица 10

Параметры уравнения изотермы адсорбции для исследованных углей

Уголь	C	$D \cdot 10^2$	w_0 см³/г	$B \cdot 10^4$	$v_{ми}$ см³/г
C (10%)	0,545	4,36	0,312	1,17	0,30
C (0,26%)	0,703	4,22	0,448	1,13	0,43
D (26%)	0,335	4,57	0,192	1,22	0,18
D (0,8%)	0,430	4,53	0,239	1,21	0,22
E (10%)	0,760	2,92	0,512	0,783	0,45
E (0,36%)	1,00	3,72	0,888	1,00	0,75
A11	0,560	3,89	0,645	1,04	0,61

Следует заметить, что согласно уравнению (2) величина адсорбции прямо пропорциональна значению константы w_0, т. е. изменение w_0 ведет к аффинному преобразованию изотермы. Константа B определяет форму изотермы; с уменьшением B изотерма более круто поднимается в области малых равновесных давлений и при относительно меньших давлениях достигаются практически предельные величины адсорбции.

Из табл. 10 следует, что предельные объемы заполняемого адсорбционного пространства w_0 как для зольных, так и для обеззоленных углей близки к объемам их микропор. Этот вывод имеет принципиальное значение и поясняет физический смысл константы w_0 уравнения (2), так как обеззоливание углей приводит к существенному возрастанию величины w_0 параллельно с возрастанием объемов микропор.

Обеззоливание углей C и D почти не сопровождается изменением второй константы уравнения *B*. Таким образом, для различных образцов данного типа гранулированного антрацитового угля константы *B* заключается в узком интервале величин. По своей структуре уголь из сахара A11 весьма близок к углю E (0,36%).

Таким образом, обеззоливание активных углей сопровождается образованием новых и увеличением суммарного объема относительно мелких микропор угля. Это приводит к возрастанию как адсорбционной способности активных углей по парам бензола, так и сорбционных свойств углей по парам воды. Предельные величины сорбции водяных паров увеличиваются в соответствии с возрастанием объема микропор угля; изотермы сорбции водяного пара для обеззоленных углей заметно смещаются в область более низких относительных давлений, т. е. угли становятся менее гидрофобными. Следовательно, удаление золы из технических углей по характеру изменения сорбционных свойств в значительной мере равноценно переходу к образцу с меньшим обгаром в ряду углей прогрессирующей активации, но при одновременном не уменьшении, а увеличении объема микропор.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность А. П. Бирюкову и Б. А. Васьковскому за поддержку работы.

Выводы

1. Изучены изотермы сорбции и десорбции водяных паров на угле из сахара, содержащем различные количества адсорбированных паров бензола. Показано, что блокировка бензолом наиболее активных участков поверхности угля приводит к смещению изотерм сорбции в область более высоких относительных давлений, аналогичному наблюдаемому при прогрессирующем активировании угля. Эти результаты находятся в соответствии с высказанной гипотезой о природе сорбции водяных паров.

2. Показано, что аналогичный эффект смещения изотерм сорбции водяных паров наблюдается в результате введения в уголь небольших добавок практически нелетучей жидкости — дибутилфталата. Однако одновременно происходит существенное понижение адсорбционной способности угля.

3. Исследовано изменение сорбционных свойств активных углей по водяным парам и парам бензола в результате обеззоливания. Обеззоливание активных углей приводит к образованию новых относительно мелких пор из разновидности микропор и вызывает смещение изотерм сорбции водяных паров в сторону более низких относительных давлений. Предельные величины сорбции паров воды увеличиваются в соответствии с возрастанием объемов микропор углей. Эти факты вытекают из гипотезы о природе сорбции водяных паров на активных углях.

Поступила
19.V. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин и Е. Д., Заверина, ДАН, **56**, 715, 1947.
2. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Журн. физ. хим., **21**, 1373, 1947.
3. М. М. Дубинин, ЖРХО, **62**, 1829, 1930.
4. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, Журн. физ. хим., **21**, 1351, 1947.
5. М. М. Дубинин, Юбилейный сборник Академии Наук СССР, посвященный 30-летию Октябрьской революции, ч. 1, 562, 1947.
6. А. В. Киселев, В. П. Древинги А. Д. Рунов, ДАН, **46**, 310, 1945.

СКОРОСТЬ ПОДНЯТИЯ ПУЗЫРЬКОВ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ БОЛЬШИХ ЧИСЛАХ РЕЙНОЛЬДСА

А. Городецкая

Прохождение пузырьков газа или пара через жидкость имеет место во многих технических процессах.

Обычно пузырьки имеют такие размеры, что сопротивление движению их носит турбулентный характер.

Бонд и Ньютон [1] проверяли применимость закона Стокса к пузырькам. Найденная ими граница применимости закона Стокса, «критический радиус» пузырька имеет чрезмерно большую величину. Аллен [2] провел экспериментальную проверку с пузырьками малых размеров, показавшую применимость закона Стокса до чисел Рейнольдса Re = 1. Для пузырьков же бо́льших размеров до Re = 4 в уравнение Стокса вводится поправка Озеена и Гольдштейна [3]. Для больших значений Re Аллен вывел эмпирическую формулу, по которой скорость подъема пузырька линейно зависит от его радиуса. Мияги [4] нашел, что для пузырьков в воде эта линейная зависимость распространяется до размера пузырьков 2,4 мм.

Более поздние работы [5] основаны на уже упомянутых работах и потому не вносят ничего существенно нового в теорию вопроса.

Теоретическое исследование турбулентного сопротивления движению пузырьков газа было проведено В. Левичем [6] для больших чисел Рейнольдса. Как известно, в случае твердого шарика область турбулентности захватывает почти половину сферы, соответствующую кормовой части падающего шарика. В. Левич показал, что в отличие от этого при движении пузырька газа область турбулентности занимает лишь очень узкое пространство у кильватера пузырька, вследствие чего скорость движения пузырька газа должна быть значительно больше скорости падения твердого шарика того же размера (конечно, при учете соответствующих разностей плотностей).

Выведенные Левичем соотношения справедливы только для недеформированных пузырьков, вследствие чего верхний предел применимости теории ограничен значениями числа Re ≅ 1 500, нижний же предел примыкает непосредственно к стоксовской области.

Между тем экспериментальные данные для пузырьков соответствующих размеров дают скорости в 1,5—2 раза меньшие, чем этого требует теория. На рис. 1 приведена теоретическая кривая зависимости скорости подъема пузырька в воде от его диаметра, вычисленная по выведенному Левичем уравнению:

$$V = \frac{1}{9} \frac{R^2 g (\rho - \rho')}{\mu},$$

где V — скорость подъема пузырька,
R — радиус пузырька,
g — ускорение силы тяжести,
ρ, ρ' — соответственно плотности жидкости и газа,
μ — вязкость жидкости (в нашем случае воды).

На этом же рис. для сравнения приводятся экспериментальные кривые, полученные различными авторами [2], [7]. Как и на остальных рисунках, по оси абсцисс отложены радиусы пузырьков в миллиметрах, а по оси ординат — скорость подъема в см/сек.

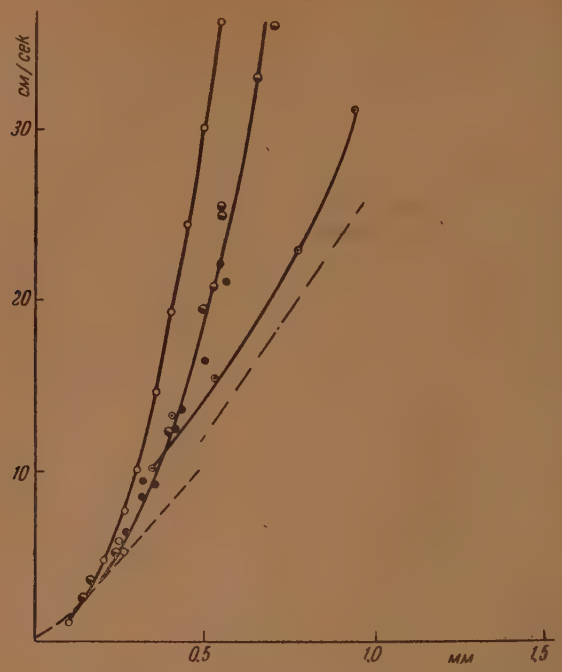


Рис. 1. Измерения в воде: ○ — теоретич. кривая Левича; — — — кривая Аллена (эксперим.); — . — . кривая Шабалина(эксперим.); ⊙ — кривая Люксингера (эксперим.); ◐ — дважды перегнанная вода (визуальные наблюдения); ● — дважды перегнанная вода (киносъемки)

Согласно теории, развитой ранее Фрумкиным и Левичем [8] для жидких капель и подтвержденной опытами Крюковой и Багоцкой [9], поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на капле, препятствуют тангенциальным движениям ее поверхности, вследствие чего скорость падения капли может уменьшаться до скорости падения твердой сферы. Исходя из этого, можно было предполагать, что присутствие поверхностно-активных веществ должно оказывать влияние и на скорость подъема пузырьков газа и что это влияние не было исключено в указанных выше опытах.

Целью настоящей работы является проверка теории Левича, а также исследование влияния поверхностно-активных веществ на скорость подъема пузырьков газа.

Экспериментальная часть

Для измерения скорости поднятия пузырька вначале мы употребляли вертикально расположенную стеклянную трубку 1,5 м высоты и 5 см в диаметре. В нижнюю часть трубки вставлялся на шлифе вертикально расположенный капилляр, диаметром 0,3 мм для маленьких пузырьков и 0,7 мм — для больших, соединенный с небольшим резервуаром, заполненным тем же раствором, что и вся трубка.

В капилляр заранее набиралось несколько пузырьков воздуха и измерялся их размер с помощью горизонтального микроскопа, снабженного окулярмикрометром, после чего нагреванием резервуара пузырьки по одному выпускались в вертикальную трубку и с помощью секундомера измерялось время поднятия их до определенной метки на трубке. Опыты проводились при 21°, причем во избежание таяния пузырька вода или раствор заранее насыщались воздухом при этой температуре. Результаты, полученные таким способом, приведены на рис. 2.

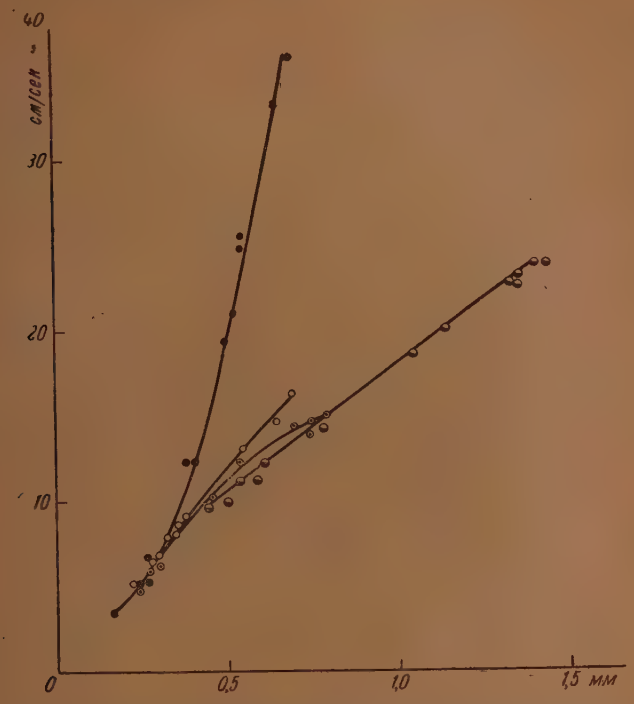


Рис. 2. Визуальные наблюдения: ● — дважды перегнанная вода; ⊙ — водопроводная вода; ⊙ — n-амиловый спирт 10^{-4} M; ◐ — стеклянные шарики (с поправкой на уд. вес)

Дальнейшие измерения мы производили в приборе, изображенном на рис. 3. Прибор представляет сосуд с двойными стенками, посеребренный и эвакуированный. На стенках оставлены не посеребренными две вертикальные полосы для освещения и съемок. Середина прибора и его нижняя часть целиком заполняется водой или раствором. Открывая кран *а* и оттянув поршень шлифа *б*, мы втягивали в прибор небольшое количество воздуха. Закрыв кран и передвигая поршень, можно получить пузырек нужного размера в горизонтальном капилляре *в*. Затем этот пузырек передавливается в расширение под вертикальным капилляром. Определение скорости летящего пузырька производилось с помощью киносъемки путем одновременного пуска киноаппарата и надавливания на поршень шлифа *б*. Аппарат устанавливался на расстоянии порядка 20 см от верхнего конца вертикального капилляра. Для съемки к отверстию для кинообъектива приставлялась труба горизонтального микроскопа с дальнофокусным объективом. При этом пузырьки на кадрах получались или в натуральную величину, или уменьшенные в 1,5—3 раза.

Съемка производилась при скорости 60 кадров в 1 сек. Для точного наведения летящих пузырьков на фокус в сосуд помещалась вертикально висящая стеклянная палочка и перемещалась до тех пор, пока летящие пузырьки не начинали ударяться об нее. Для расчета диаметра пузырьков и скорости их полета предварительно снималась эта палочка, диаметр которой известен, затем она убиралась и производилась киносъемка летящего пузырька. Вычисление диаметра пузырька и скорости его полета производилось соответствующими измерениями на снятых кадрах при помощи горизон-

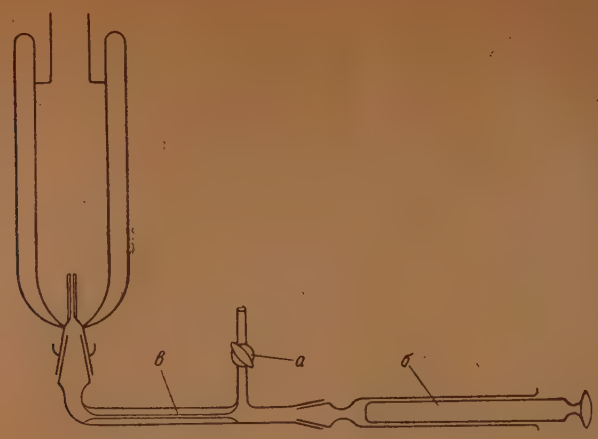


Рис. 3

тального микроскопа, снабженного окулярмикрометром; полученные результаты изображены на рис. 4. Вследствие цилиндричности стенок сосуда, в котором производилась киносъемка, получается небольшое увеличение горизонтального размера снимаемого объектива. Внеся соответствующие исправления, мы получили очень хорошее схождение между визуальными опытами и киносъемкой в опытах с дважды перегнанной водой (рис. 1).

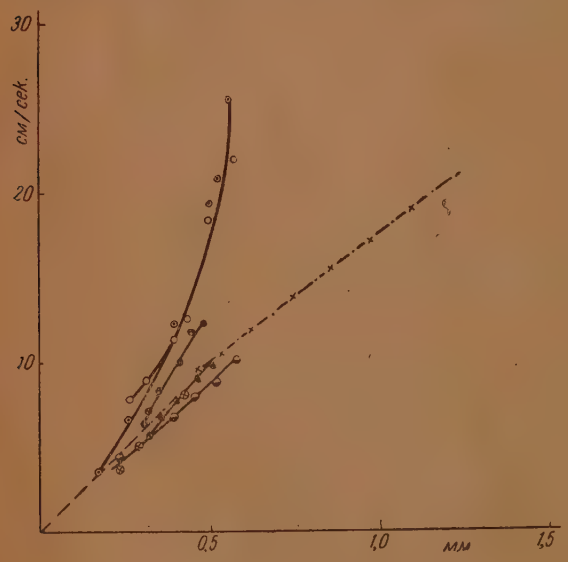


Рис. 4. Измерения в растворах спиртов: ○ — дважды перегнанная вода (кино); ⊙ — то же (визуальн.); ● — бутил. спирт. 10^{-3} — 10^{-1} M; ◑ — амиловый спирт $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ M; ⊗ — гексиловый спирт $1 \cdot 10^{-4}$ M; ◑ — октилов. спирт $3 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-4}$ M; — — — Аллен (экспериментальная кривая); ×—.—× стеклянные шарики (исправлено на плотность)

Сравнение с теоретической кривой Левича показывает, что полученная нами кривая имеет совершенно аналогичную форму, но дает несколько меньшие скорости, причем расхождение не превышает 30%.

Как показали опыты Крюковой, малейшие следы загрязнений оказывают настолько сильное тормозящее действие на движение поверхности ртутной капли, что на основе этого явления ею был разработан способ определения следов органических веществ в дважды перегнанной воде. Можно было ожидать, что и в случае пузырька наличие незначительных

количеств поверхностно-активных веществ в растворе должно оказывать существенное влияние на скорость его движения, благодаря скоплению этих веществ на нижней кормовой поверхности летящего пузырька, вызывающему замедление движения жидкости на этой части поверхности пузырька, вследствие чего должно произойти расширение области турбулентности и уменьшение скорости подъема пузырька.

Действительно, достаточно было заменить прокипяченную с перманганатом и дважды перегнанную воду на обыкновенную, чтобы получить резкое снижение скорости подъема пузырьков (рис. 2). Интересно отметить, что в вышеприведенных опытах Шабалина и Аллена (рис. 1) пузырьки имели примерно такую же скорость. Вероятно, авторы в своих опытах также пользовались обычной водой. Люксингер (там же) получил несколько большие скорости, очевидно, за счет того, что применял обычную дестиллированную воду. Таким образом, становится ясной причина расхождения приведенных опытов с данными теории.

Нами было также исследовано влияние гомологического ряда спиртов на скорость полета пузырьков. Как показывает таблица 1, это влияние сказывается уже при очень незначительной концентрации спирта.

Таблица 1

Минимальные концентрации спиртов, оказывающие влияние на скорость подъема пузырьков

Название спирта	Концентрация
Бутиловый	$1 \cdot 10^{-4}$ *M*
Амиловый	$5 \cdot 10^{-5}$ *M*
Гексиловый	$1 \cdot 10^{-5}$ *M*
Октиловый	$3 \cdot 10^{-6}$ *M*

На рис. 4 приведены результаты измерений в растворах спиртов. Как видно из кривых, начиная с некоторой концентрации, ($1 \cdot 10^{-3}$ *M* для бутилового спирта, $5 \cdot 10^{-4}$ *M* — для амилового, $1 \cdot 10^{-4}$ *M* — для гексилового и $3 \cdot 10^{-5}$ *M* — для октилового) достигается максимальное влияние данного вещества, вероятно соответствующее пределу адсорбции этого вещества на нижней (кормовой) поверхности пузырька. Действие спиртов в гомологическом ряду постепенно усиливается вплоть до гексилового спирта, октиловый спирт дает тот же эффект, что и гексиловый.

Нужно отметить, что при исследовании тормозящего действия адсорбции спиртов на движение поверхности при вытекании капель ртути из капилляра Крюкова обнаружила максимум действия при определенной концентрации в случае бутилового и амилового спиртов, что находится в согласии с теорией Фрумкина и Левича [10]. До настоящего времени не удалось построить количественной теории для случая торможения движения адсорбцией при больших числах Рейнольдса. В этих условиях возможны значительные отклонения от первоначального равномерного распределения адсорбированного вещества под влиянием переноса его движущейся поверхностью, что сильно усложняет картину явления.

Максимальное замедление скорости для самых крупных из взятых нами пузырьков составляет 2,5 раза. Очевидно, при этом движение жидкости на поверхности пузырька в его кормовой части полностью парализовано, вследствие чего он должен лететь с той же скоростью, что и твердый шарик того же диаметра. На том же рис. 1 изображена полученная нами прямая, соответствующая скорости падения стеклянных шариков, деленной на 1,3, так как плотность стекла равнялась 2,3. Небольшое расхождение

в скоростях пузырьков и шариков объясняется, быть может, тем, что шарики имели не вполне сферическую форму.

Переходя к обсуждению экспериментальных результатов, следует отметить, что полученное нами понижение скорости не может быть объяснено изменением поверхностного натяжения, вызванного добавлением спирта. Действительно, экстраполируя литературные данные для взятых нами концентраций, получаем следующие значения, из которых можно сделать определенный вывод, несмотря на их приближенный характер:

Таблица 2

Название спирта	Концентр. в мол.	Пониж. поверх. натяж. против чистой воды в динах
n-гексиловый спирт	$1 \cdot 10^{-5}$	0,06
	$1 \cdot 10^{-4}$	0,6
n-октиловый спирт	$3 \cdot 10^{-6}$	0,1
	$1 \cdot 10^{-5}$	0,25
	$3 \cdot 10^{-5}$	0,56
	$3 \cdot 10^{-4}$	8,2

За исключением раствора $3 \cdot 10^{-4}$ *M* октилового спирта, все остальные растворы дают настолько малое понижение поверхностного натяжения, что оно никак не может вызвать замедления скорости полета пузырька, наблюдаемого в наших опытах, за счет изменения его формы. Можно с полной достоверностью считать, что отклонение формы пузырьков от сферической в случае растворов спиртов было то же, что и в случае чистой воды, и, следовательно, сопротивление движению не могло измениться по чисто геометрическим причинам. Точно так же найденный эффект не может быть отнесен за счет изменения вязкости или плотности воды при добавлении спирта вследствие незначительности этих изменений.

Таким образом, наблюдаемые эффекты влияния поверхностно-активных веществ должны быть целиком отнесены за счет торможения тангенциального движения и увеличения области турбулентности.

В заключение считаю необходимым выразить благодарность А. Н. Фрумкину и В. Г. Левичу за интерес, проявленный ими к настоящей работе.

Выводы

1. Экспериментальная проверка теории движения пузырьков газа в жидкости, предложенная Левичем, показала, что полученные нами скорости расходятся с теоретическими не более чем на 30%. Область, исследованная нами, соответствует числам Рейнольдса от 10 до 450.

2. Найдено, что скорость подъема пузырьков крайне чувствительна к малейшим следам загрязнений, чем и объясняются пониженные в 1,5—2 раза значения, приводимые обычно в литературе.

3. Исследовано влияние гомологического ряда жирных спиртов, максимальное действие которых дает понижение скорости в 2,5 раза против скорости в чистой воде. На основании теории, развитой Левичем и Фрумкиным, этот эффект объясняется полной задержкой движения жидкости на нижней (кормовой) части пузырька, вызывающей увеличение области турбулентности.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
14.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonda. Newton, Phil. Mag., (6), **22**, 755, 1911.
2. Allen, Phil. Mag., 323, 1920.
3. Handb. d. Experimentalphys., **4**, 2, 349.
4. Miyagi, Techn. Repts., **4**, 1, 1924.
5. Brien a. Gasline, Ind. Eng. Chem., 1436 1935; Binder, Chem. a. Met. Eng., **51**, 104, 1944.
6. Левич, ЖЭТФ, 19, в. 1.
7. Шабалин, Диссертация, Свердловск,1942; Luchsinger, Koll. Z., **81**, 180, 1937.
8. Фрумкин и Левич, Журн. физ. хим., **21**, 1183, 1947.
9. Крюкова, Журн. физ. хим., **20**, 1179, 1946; Багоцкая и Фрумкин, ДАН, **55**, 135, 1947.
10. Фрумкин, Юбилейный сборник АН СССР, **1**, 512, 1947.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ РОСТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА СЕРЕБРА

Н. Т. Ваграмян и А. Т. Ваграмян

Один из основных вопросов в области электроосаждения металлов — выяснение механизма действия поверхностно-активных веществ на структуру осадка и на величину поляризации катода. Несмотря на большое число работ в этой области, детальная картина действия их на электродные процессы еще не выяснена.

В ряде работ [1] изменение структуры катодного осадка металла под действием поверхностно-активных веществ объясняется тем, что, адсорбируясь, они частично экранируют наиболее активные части кристалла, чем и вызвано, с одной стороны, изменение структуры осадка и, с другой стороны, повышение поляризации электрода.

В работах последних лет при изучении роста и образования отдельных кристаллов получен ряд результатов, которые, как нам кажется, наиболее наглядно показывают действие поверхностно-активных веществ на процесс электрокристаллизации металлов. Так, при изучении процесса электрокристаллизации серебра при постоянном электродном потенциале было установлено следующее: образование центров кристаллизации на катоде связано с наличием активных мест на электроде [2]. Число активных мест резко меняется в зависимости от условий проведения электролиза [3]. Так, было установлено, что очищенная поверхность электрода серебра, погруженная в электролит, в отсутствие тока в цепи со временем становится пассивной. В связи с этим найдено [2, 3], что число образующихся кристаллов на катоде является убывающей функцией от продолжительности пребывания электрода в электролите без тока, т. е., чем более длительное время находится электрод в соприкосновении с электролитом до включения тока, тем меньше число образующихся кристаллов. При этом следует отметить, что спустя 2—3 мин. пребывания электрода в электролите без тока число образующихся кристаллов достигает предельного значения, после чего дальнейшее пребывание в электролите существенно не отражается на их числе.

В этой серии работ [4] также было показано, что под током соскобленный электрод очень активен, при этом возникает очень много новых кристаллов на местах царапин. Если же соскобленный электрод оставить некоторое время в электролите без тока, то после включения он ведет себя как пассивный, соскобленные места уже не представляют преимуществ для образования центров кристаллизации. Как было показано, пассивность электрода в этом случае вызвана адсорбцией следов поверхностно-активных веществ, находящихся в электролите [5], которые, адсорбируясь на поверхности электрода, препятствуют дальнейшему выделению металла. Скорость пассивирования металла зависит от концентрации поверхностно-активных веществ, находящихся в электролите. Скорость пассивирования при этом лимитируется подачей пассиваторов к электроду [6]. При введении в электролит поверхностно-активных веществ число образующихся кристаллов резко уменьшается. Обычно поверхность электрода до включения тока в большей его части бывает пассивирована и поэтому при поляризации небольшим током ($\approx 10^{-6}$ А) на всей поверхности катода возни-

кает только 1—2 кристалла, что показывает наличие на электроде сравнительно незначительного числа активных участков [6]. При увеличении поляризации электрода новые кристаллы образуются также на менее активных участках катода, при этом число образующихся кристаллов с потенциалом электрода меняется приблизительно по экспоненциальному закону.

Таким образом, число образующихся кристаллизационных центров при постоянной поляризации электрода обусловлено наличием активных мест на катоде; количество последних резко уменьшается вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ, находящихся в электролите. При изучении скорости электрокристаллизации серебра [6, 7] при постоянном потенциале электрода без введения специальных добавок было установлено, что после включения тока, при росте монокристалла серебра, сила тока I в цепи постепенно увеличивается соответственно увеличению растущей поверхности S кристалла $I=f(S)$, так что плотность тока на растущих участках остается постоянной. Интересно отметить, что при росте кристалла появление новых граней и исчезновение их соответствует изменению кривой $I—t$ [8]. Таким образом, величина силы тока при постоянной поляризации электрода определяет активную растущую поверхность катода.

Одновременное наблюдение за растущим кристаллом [7] серебра показывает, что в чистых электролитах кристаллы растут с совершенно правильными зеркальными огранениями (рис. 1). При этом под микроскопом очень легко определить кристаллографическую форму возникающих кристаллов. Наиболее часто при электроосаждении серебра встречаются следующие формы кристаллов [8]: куб, {100}; комбинация октаэдр куб, {111,100} ромбододекаэдр {110} и т. д. Нужно отметить, что для нормального роста кристалла необходимо равномерное повышение силы тока соответственно его растущей поверхности; при задержке же силы тока кристалл деформируется [6, 8].

Из-за пассивирования отдельных его частей при введении в электролит поверхностно-активных веществ скорость кристаллизации сильно уменьшается, что выражается наклоном $I—t$ кривой [6], при этом величина его значительно ниже, чем для чистого электролита. Это указывает на то, что активная растущая поверхность электрода в присутствии добавок значительно меньше, чем в случае чистого электролита.

В этой серии работ остается невыясненным вопрос, соответствует ли прирост поляризации уменьшению растущей поверхности электрода?

В ряде работ по влиянию поверхностно-активных веществ на величину поляризации и на структуру осадка было высказано интересное предположение о механизме их действия. Так, Н. А. Изгарышев и его сотрудники [9] действие поверхностно-активных веществ на величину поляризации объясняют тем, что органические добавки, введенные в электролит, образуют «адсорбированные комплексы (мицеллы)», разряд которых замедлен по сравнению с обычными гидротированными катионами, поэтому наблюдается сравнительно высокая поляризация катода.

Ванюкова и Кабанов [10] при изучении перенапряжения водорода на свинце предполагали, что наряду с описанным эффектом экранирования может быть изменение поляризации электрода при действии органических добавок, вызванное адсорбцией дипольных молекул на поверхности электрода, создающих дополнительное электрическое поле, которое может ускорять или замедлять электрохимическую реакцию. Несколько отличные высказывания о действии добавок имеются в работе М. Лошкарева, О. Есина и В. Сотниковой [11].

Сложность изучения влияния поверхностно-активных веществ при снятии кривых поляризации в электролитах простых солей заключается в том, что, с одной стороны, изменяется число активных мест при введении добавок во время электролиза, в зависимости от природы вещества и их кон-

центрации, а с другой стороны, изменяется поверхность электрода со временем в связи с ее ростом, вследствие чего затрудняется точный учет истинной плотности тока. В этом отношении изучение роста электролитического монокристалла в присутствии поверхностно-активных веществ является удобным объектом проверки вышеупомянутых взглядов.

Экспериментальная часть

Методика, применяемая нами в настоящей работе, подробно описана в предыдущей статье [2]. В качестве электролита применялся раствор $2N$ азотнокислого серебра, электролиз проводился в герметически закрытом стеклянном сосуде емкостью в 50 см³. Для одновременного наблюдения за изменением поверхности электрода во время электролиза верхняя часть прибора была припаяна покровной пластинкой из особого не искажающего картины стекла. Температура опыта 20—22° С. Опыт проводился при постоянной силе тока в цепи. Постоянство силы тока достигалось включением в цепь большого сопротивления (1,5 mΩ), для измерения потенциала катода электродом сравнения служила посеребренная серебряная пластинка.

Измерение потенциала электрода осложнялось тем, что для получения монокристаллов серебра ток поляризации был очень невелик $\sim 10^{-6}$ А. Для увеличения точности измерения потенциал электрода определялся при помощи высокоомного катодного вольтметра (рис. 2). В качестве измерительного прибора был использован короткопериодный гальванометр Ленинградского института приборостроения с собственной частотой 100 Hz и чувствительностью 2×10^{-7} А/м.

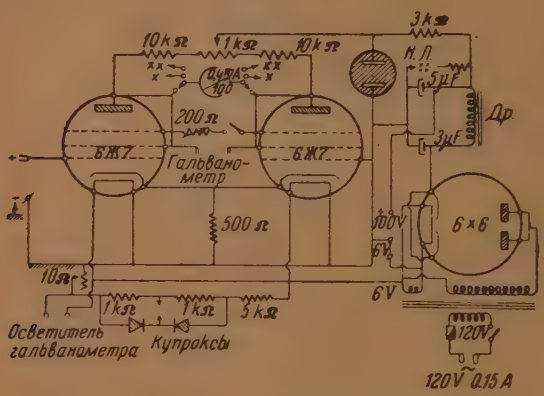


Рис. 2. Схема милливольтметра

Как хорошо известно из литературы, при поляризации электрода небольшим постоянным током образуется монокристалл, который растет нитеобразно с постоянным конечным сечением (рис. 3) в течение всего процесса электролиза. При росте монокристалла можно очень легко определить плотность тока для растущей поверхности катода* и одновременно измерить величину поляризации.

* Для нахождения действительной плотности тока необходимо знать растущую часть поверхности электрода, которая определяется следующим образом. Длина l растущего нитеобразного кристалла серебра для данного промежутка времени электролиза измеряется под микроскопом. Объем кристаллов серебра v определяется по пропускаемому через электролитическую ячейку току. Растущая часть поверхности электрода $S = \frac{v}{l}$.

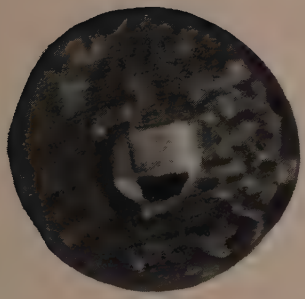


Рис. 1

Рис. 3.

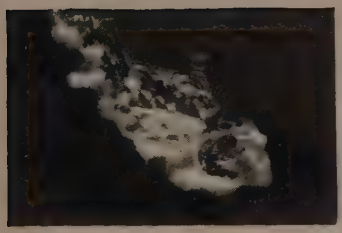


Рис. 6

Для выяснения влияния поверхностно-активных веществ на величину поляризации с учетом истинно растущей поверхности электрода нами были сняты кривые поляризации двумя совершенно различными методами.

1. Для снятия поляризационных кривых $[\eta = f(d_2)]$, где d_2 — плотность тока, рассчитанная на растущий участок поверхности электрода. Изменение плотности тока при I-const достигалось введением в раствор различных добавок поверхностно-активных веществ (декстрин, желатина, сапонин и др.). Добавки этих веществ вызывают резкое изменение самоприспособляющейся поверхности кристалла S. Чтобы получить поляризационную кривую, выражающую зависимость между плотностью тока d_2 и величиной поляризации η, для каждого отдельного случая определяли значение плотности тока и соответствующую величину поляризации.

Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п.	Состав электролита	А/см²	Поляризация (η) в mV	Примечание
1	2N $AgNO_3$	0,056	5—6	Электролит не очищен
2	»	0,064	6—7	
3	»	0,070	7—7,5	»
4	»	0,068	7—7,5	»
5	2N $AgNO_3$	0,31	11—11,5	Остатки отработанных электролитов, слитые вместе
6	»	0,32	11, 11,5	
7	»	0,34	11,5—12	
8	»	0,31	11,5—12	»
9	2N $AgNO_3$ + сапонин	0,6	13—14	
10	»	0,68	13—14,5	
11	»	0,78	13,5—14,5	
12	»	0,70	13,5—14,5	
13	2N $AgNO_3$ + декстрин	0,22	10—10,5	
14	»	0,22	10—10,5	
15	»	0,21	10—10,5	
16	»	0,22	10,5—11	
17	2N $AgNO_3$ + масляная кислота	поликристаллический осадок	19—20	
18	»		17—18	
19	»		15—16	
20	2N $AgNO_3$ + желатин	0,22	9	
21	»	0,33	11	
22	»	0,33	11	
23	»	0,34	12	

Как видно из табл. 1, при введении поверхностно-активных веществ резко уменьшается растущая поверхность электрода, т. е. увеличивается истинная плотность тока и одновременно растет поляризация катода.

Для того чтобы установить, соответствует ли уменьшение растущей поверхности электрода при введении поверхностно-активных веществ приросту величины поляризации, нами было проведено снятие кривых поляризации по другому, совершенно отличному методу.

2. Для снятия поляризационных кривых $\eta = f(d_2)$ было использовано то обстоятельство, что при изменении силы тока изменение активной поверхности катода и восстановление прежнего значения плотности тока происходит не сразу, а в течение некоторого времени [16]. Известно, что в первый момент после увеличения силы тока плотность его соответственно возрастает, так как поверхность катода еще не успела практически измениться.

Зависимость между плотностью тока d_2 и величиной поляризации устанавливается из кривых изменения поляризации со временем для разных плотностей тока. Для построения кривых поляризации брались значения поляризации, соответствующие первому моменту $\sim$ 0,01 сек. после изменения силы тока. При этом, как показывает опыт, из-за небольшого наклона кривой поляризации $\eta/\lg d_2$ даже при достаточно высоких плотностях тока на растущих участках кристалла поляризация электрода не достигает значения, при котором выделение металла может происходить на адсорбированных участках.

Полученные таким способом данные сведены в табл. 2.

Таблица 2

№ п/п.	Состав электролита	A/см²	η/mV	Сила тока
1	2N Ag NO_3	0,071	6,5—7,5	10^{-6}
2	»	0,33	11,5—11	$4,6 \cdot 10^{-6}$
3	»	0,6	15—16	$8,3 \cdot 10^{-8}$
4	»	0,023	3,8—4,2	$0,32 \cdot 10^{-6}$

При сопоставлении результатов, полученных по первому и по второму методам, можно видеть их идентичность* (рис. 4, где квадратиками обозначены данные, полученные по второму методу).

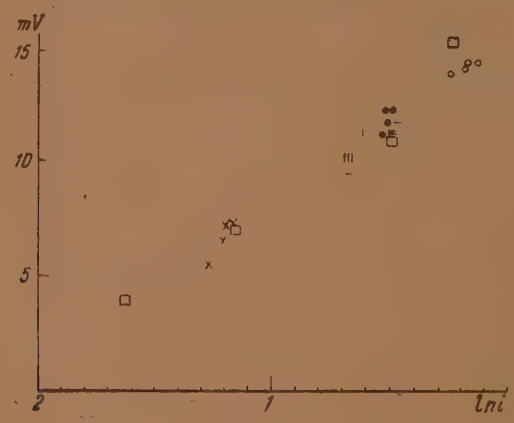


Рис. 4

При введении в электролит различного рода добавок поверхностно-активных веществ было установлено, что действие их на рост кристалла и на поляризацию различно. Так, при постоянной силе тока в присутствии желатины и декстрина, если концентрация этих добавок не велика, растет только нитеобразный монокристалл, а в присутствии масляной кислоты рост монокристалла нарушается и образуется поликристаллический осадок **.

* Величина поляризации, полученная по первому методу, при больших плотностях тока имеет заниженное значение из-за облегченной подачи ионов металла вследствие «точечного» размера катода [16].

** Аналогичное явление наблюдал А. Самарцев.

Как было показано в предыдущих работах [2, 6], поляризация в «чистых» растворах, а также в растворах с добавками желатины, декстрина и др. после включения тока вначале имеет высокое значение, которое со временем падает, достигая некоторого постоянного значения. Наблюдаемое высокое значение поляризации в начале опыта в случае декстрина и желатины показывает, что выделение металла на начальной (пассивной) поверхности электрода затруднено по сравнению со свежеобразовавшейся поверхностью катода, чем и объясняется, что новые кристаллы в этих случаях не образуются, а продолжают расти уже образовавшиеся кристаллы.

При сравнении поляризационной кривой для масляной кислоты с кривыми желатины и декстрина можно видеть, что, в отличие от последних, в кривой для масляной кислоты конечное значение поляризации устанавливается моментально и не меняется в течение всего процесса. Наблюдаемое постоянство поляризации в случае добавок масляной кислоты во время всего процесса электролиза указывает на то, что в данном случае рост кристаллов затруднен, так что при этом значении поляризации одновременно протекают процессы как образования, так и роста кристаллов. На самом деле, при наблюдении под микроскопом можно видеть, как на определенном участке происходит выделение металла, а затем кристаллы образуются в другом месте, и так постепенно на катоде появляются все новые и новые кристаллы, в результате чего образуется поликристаллический осадок.

При росте кристаллов возникшая поляризация вокруг образовавшихся и растущих кристаллов становится больше необходимой для образования нового кристалла, поэтому происходит перераспределение тока с образованием новых центров кристаллизации. В соответствии с этим изменением наблюдаются периодические колебания потенциала в пределах 1—2 mV. Аналогичные периодические колебания имеют место также при росте монокристалла серебра в присутствии декстрина (рис. 5) (кривая снята при постоянной поляризации электрода), при этом вместо гладких граней кристалла, получаемых в чистых растворах, растет кристалл с шероховатой поверхностью многочисленными выступами соответственно колебаниям «пульсациям» тока (рис. 6).

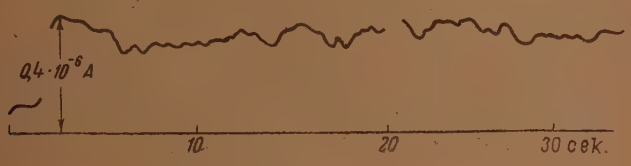


Рис. 5

Обсуждение результатов

Приведенные данные показывают, что наблюдаемое повышение поляризации при введении в электролит поверхностно-активных веществ обусловлено неточным учетом истинной плотности тока. При правильном определении истинно растущей поверхности электрода в присутствии добавок и без них величины поляризации практически совпадают.

Не делая различия между истинной растущей поверхностью электрода и кажущейся и считая, что при выделении металла на ртутном катоде поляризация практически отсутствует даже при высоких плотностях тока 10^{-2} А/см$^{-2}$, в то время как на твердом катоде наблюдается значительная поляризация при сравнительно низких плотностях тока, Фольмер [12] пришел к выводу, что поляризация в процессе электрокристаллизации

металлов является не концентрационной, а химической и связана с задержкой образования кристаллической решетки. Для подтверждения своего взгляда он приводит опыты Гекстра [13] падения поляризации при соскабливании электрода, не принимая во внимание, что в данном случае падение поляризации объясняется не нарушением кристаллической решетки, а увеличением растущей поверхности катода благодаря механической очистке экранированной части его поверхностно-активных веществ. Фольмер не учитывает, что на твердой поверхности катода, вследствие обычно имеющего место пассивирования ток проходит главным образом через отдельные небольшие не отравленные участки электрода. При этом плотность тока, как видно из приведенных данных, на этих активных местах катода значительно превышает приведенные Фольмером значения плотности тока для ртутного электрода. Естественно, что при высоких плотностях тока, которые наблюдались в наших опытах, процесс осаждения серебра должен был сопровождаться значительной концентрационной поляризацией [16]. В некоторых случаях самоприспособляющаяся плотность тока достигала очень большого значения. Так, в работе Самарцева [14] указано, что при концентрациях желатины 1 г/л плотность тока достигала 2 А/см². К сожалению, в этих интересных работах Самарцева, где он приводит значения истинной плотности тока, не определялись соответствующие величины поляризации.

Если бы наблюдаемая при электроосаждении серебра поляризация была в основном не концентрационной, а химической, как предполагал Фольмер, то резкое сокращение кристаллографических активных участков электрода (вершины, граней, растущие «ступеньки» кристалла) в присутствии поверхностно-активных веществ привело бы к резкому повышению величины поляризации, чего на самом деле не наблюдалось при учете истинной плотности тока.

Действие находящихся в электролите поверхностно-активных веществ на характер электроосаждения для приведенного нами случая можно представить следующим образом. Как известно, рост кристалла происходит не по всей поверхности растущей грани кристалла равномерно, а периодически, волнообразно, слоями. Изменение силы тока вызывает изменение в скорости нарастания этих слоев, а также их числа на данной грани кристалла [15]. При медленном распространении растущего слоя часть поверхности кристалла пассивируется и препятствует дальнейшему продвижению его, в результате чего образуется новая грань, и кристалл растет на сокращенном участке. В дальнейшем аналогичным образом происходит пассивирование поверхности кристалла и вместо первоначальной плоской грани получается шероховатая, со многими выступами «микрокристаллы», что имеет место в случае добавок масляной кислоты.

Надо полагать, что, если скорость пассивирования достаточно велика, попадающие органические молекулы могут создать густую сетку или пленку, которая препятствует дальнейшему выделению металла на этих участках. Если же количество органических молекул, попадающих на поверхность электрода, недостаточно для создания такого типа препятствия, то, повидимому, отдельные молекулы могут быть либо вытесненными осаждающимся слоем металла, либо включаться в осадок, не влияя заметно при этом на поляризацию электрода.

Вследствие пассивирования части поверхности электрода растет плотность тока, соответственно увеличивается скорость и число растущих слоев, в силу этого дальнейшее пассивирование поверхности не происходит. Таким образом устанавливается самопроизвольное стационарное состояние, в результате чего растет нитеобразный кристалл с постоянным поперечным сечением.

Совокупность перечисленных фактов приводит к заключению, что при

электроосаждении серебра в присутствии поверхностно-активных веществ не наблюдается поляризации, связанной с комплексообразованием, задерживающим разряд ионов металла, или же с образованием дополнительного электрического поля из-за адсорбции дипольных молекул.

Более того, нельзя обнаружить поляризационных эффектов, указывающих на присутствие адсорбированных органических молекул на растущей части поверхности кристалла.

Выводы

1. Изучена зависимость величины поляризации от плотности тока в присутствии добавок поверхностных веществ и без них при росте монокристалла серебра двумя совершенно различными методами с учетом истинной плотности тока.

2. Установлено, что при учете истинной плотности тока величины поляризации в обоих случаях практически совпадают.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
27.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Макарьева, Журн. физ. хим., **17**, 169, 1943; Н. Т. Кудрявцев, Гальванотехника 1940; Ваграмян, Труды Второй конференции по коррозии мелов, **1**, 1940; Marc, Z. phys. Chem., **68**, 104, 1910; **75**, 710; Z. Elektrochem., **19**, 431, 1913; Foerster u. Dekert, Z. Elektrochem., **36**, 901, 1930.
2. Н. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., **14**, 1130, 1940.
3. К. М. Горбунова и А. Т. Ваграмян, ДАН СССР, **4**, 443, 1934.
4. К. М. Горбунова и А. Т. Ваграмян, ДАН СССР, № 3, 1934.
5. А. Т. Ваграмян, ДАН СССР, **27**, 805, 1940; Acta Physicochimica USSR **19**, 148, 1944.
6. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., **19**, 305, 1945.
7. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., **9**, 511, 1937.
8. Kohlschütter u. Torricelli, Z. Elektrochem., **38**, 213, 1932.
9. Н. А. Изгарышев, П. С. Титов, К. Пономарев, Ж.Ф-ХО., **49**, 573, 1917; Kollch. Beih., **14**, 25, 1921; Н. А. Изгарышев, Труды Второй конференции по коррозии металлов, **1**, 1940.
10. Л. Ванюкова и Б. Кабанов, Журн. физ. хим., **14**, 1620, 1940.
11. М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова, Ж.О.Х., **9**, 1412, 1939.
12. M. Volmer. Z. phys. Chem., **139**, 597, 1928; T. Erday-Grúz u. Volmer, **A 157**, 165, 1931; M. Volmer, Das elektrolytische Kristallwachstum, Paris, 1934.
13. J. Hoekstra, Coll. Trav. chim. Tchécosl., **6**, 17, 1934.
14. А. Г. Самарцев, Труды Второй конференции по коррозии металлов, **1**, 1940.
15. А. Т. Ваграмян. Журн. физ. хим., **10**, 443, 1937.
16. А. Т. Ваграмян, Диссертация, 1943.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ ИЗОМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. З. Голик и С. Д. Равикович

Предположение о наличии связи между коэффициентом вязкости жидкостей и их молекулярной структурой в том смысле, в каком дает ее рентгенографический анализ, было впервые высказано Стюартом [1]. В этой же работе Стюарт пытался экспериментально установить наличие такой связи. Им было показано, что коэффициент вязкости убывает по мере уменьшения степени упорядоченности молекул жидкости. Позже к обсуждению характера связи вязкости со структурой жидкости возвратился Бернал [2].

Несмотря на очевидную важность вопроса для теории жидкого состояния вообще и для теории вязкости в частности, он до сих пор остается не решенным и конкретный вид связи коэффициента вязкости с молекулярной структурой жидкости не установленным.

Нам кажется, что положительных результатов можно достичь, если исследовать коэффициенты вязкости жидкостей, обла-

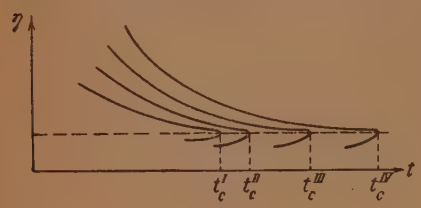


Рис.

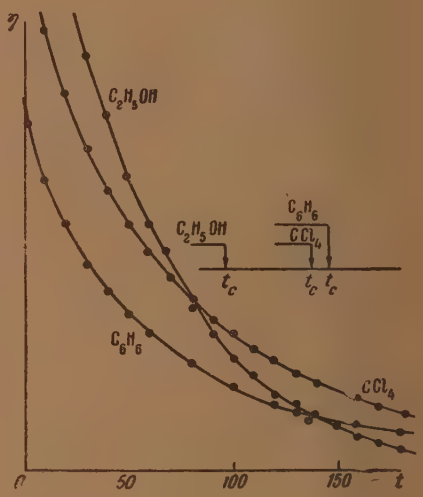


Рис. 2

дающих одинаковой молекулярной структурой и типом связи между частицами. Такого рода подход представляется естественным при исследовании любых физических свойств жидкостей.

Ранее одним из нас было показано [3, 4, 5], что коэффициент вязкости η таких изоморфных веществ во всем температурном интервале существования жидкой фазы тем больше, чем выше критическая температура t_k данного вещества. На рис. 1 представлено семейство типичных кривых, иллюстрирующих сказанное.

На рис. 2 представлены кривые температурной зависимости коэффициента вязкости для веществ, обладающих заведомо различным молекулярным строением и типом связи между частицами; никакой закономерности в ходе кривых не наблюдается.

Настоящее исследование было предпринято с целью дальнейшего подтверждения формулированного выше правила и раскрытия его физического содержания. В качестве объектов исследования были выбраны вещества, обладающие заведомо одинаковой молекулярной структурой: парадихлорбензол, парадибромбензол, нафталин и антрацен. К этой же группе веществ относится дифенил, вязкость которого была исследована Бингамом [6]. Все вещества перед испытанием подвергались очистке и степень их частоты проверялась по точкам плавления. Коэффициент вязкости определялся при помощи специально сконструированного для этой цели капиллярного вискозиметра.

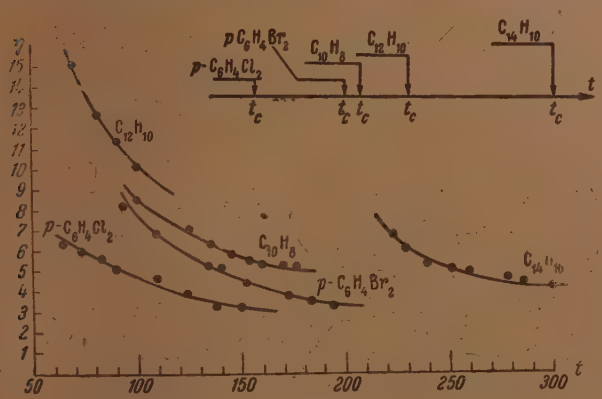


Рис. 3

Таблица 1

Парадихлорбензол

t° C	ν
67,5	0,00627
74,5	0,00591
82,6	0,00551
90,0	0,00499
110,0	0,00446
125,0	0,00394
138,0	0,00349
150,0	0,00322

В табл. 1—4 и на рис. 3 представлены результаты эксперимента. ν — коэффициент кинематической вязкости в стоксах. Относительная ошибка опыта не превышала 0,5%.

На рис. 3 представлены также результаты измерений Бингама для дифенила.

Таблица 2

Парадибромбензол

t° C	ν
94,8	0,00823
100,0	0,00695
135,0	0,00517
141,2	0,00499
155,0	0,00438
173,0	0,00388
182,5	0,00367
193,2	0,00361

Таблица 3

Антрацен

t° C	ν
222,3	0,00691
231,25	0,00614
240,9	0,00547
251,0	0,00519
260,0	0,00486
279,0	0,00468
285,0	0,00449
300,1	0,00429

Таблица 4

Нафталин

t° C	ν
89,0	0,00886
99,0	0,00844
104,0	0,00804
110,0	0,00729
122,6	0,00691
135,5	0,00620
145,0	0,00584
152,4	0,00558
160,0	0,00546
170,0	0,00538
176,0	0,00522

Были также измерены критические температуры указанных веществ. Ввиду того что парадибромбензол и антрацен разлагались вблизи критической температуры, пришлось искать способ оценки

критической температуры этих веществ. Для этой цели мы специально исследовали справедливость правил Гюи и Лоренца.

Исследование показало, что правило Гюи выполняется с высокой степенью точности в рамках каждой группы веществ, обладающих одинаковым молекулярным строением; правило Лоренца оказалось весьма грубо приближенным. При помощи правила Гюи была оценена критическая температура парадибромбензола и антрацена.

В табл. 5 представлены результаты измерений и вычислений.

В исследованном интервале температур коэффициент вязкости упомянутых веществ оказался тем больше, чем выше критическая темпе-

Таблица 5

Вещество	$t_{крит.}$
Парадихлорбензол . .	396
Парадибромбензол . .	465
Нафталин	468
Антрацен	663

ратура данного вещества. Так как коэффициент вязкости представляет собой монотонную функцию температуры, то можно думать, что такой ход кривых сохраняется вплоть до критической температуры.

Известно, что современные теории вязкости жидкостей [7, 8, 9] для температурной зависимости коэффициента вязкости дают уравнение вида

$$\eta = Ae^{\frac{B}{RT}} \tag{1}$$

(R—газовая постоянная).

Как правило, величины A и B рассматриваются постоянными для данного вещества. Все авторы рассматривают величину B как энергию активаций вязкого течения, но одни из них, нипример Эйнриг [8], считают ее пропорциональной скрытой теплоте испарения, другие, например, Бернал [10] — скрытой теплоте плавления. По смыслу теорий предположение Эйринга представляется более вероятным.

Для того чтобы понять зависимость коэффициента вязкости от критической температуры, вычислим энергию связи молекул изоморфных веществ, пользуясь методом самосогласованного поля Леннарда — Джонса [11]. Так как нас здесь интересует пока качественная сторона вопроса, то мы будем пренебрегать взаимодействием удаленных друг от друга молекул и степенью упорядоченности частиц.

Предположим, что взаимодействие между молекулами определяется законом

$$\varphi(R) = \frac{\alpha}{R^m} - \frac{\beta}{R^n}. \tag{2}$$

Для простоты допустим, что $m = 12$ и $n = 6$ (кубическая упаковка). Предположим, далее, что рассматриваемая молекула совершает малые колебания около положения равновесия и окружена z соседями, расположенными на сфере радиуса a. Тогда энергия рассматриваемой частицы будет равна

$$U(r) = z\overline{\varphi(r)}, \tag{3}$$

где $\overline{\varphi(r)}$ — среднее значение потенциала φ. Обозначая минимальное значение потенциала φ через φ_0, а соответствующее ему расстояние между частицами через R_0, в конечном счете получим

$$U(r) - U(O) = z\varphi_0 \left[\left(\frac{R_0}{a}\right)^{12} P_1\left(\frac{r^2}{a^2}\right) - 2\left(\frac{R_0}{a}\right)^6 P_2\left(\frac{r^2}{a^2}\right) \right], \qquad (4)$$

где $P_1\left(\frac{r^2}{a^2}\right)$ и $P_2\left(\frac{r^2}{a^2}\right)$ — полиномы, а $U(O)$ — потенциальная энергия системы, когда рассматриваемая молекула находится в центре сферы. Если вместо a ввести объем V, то для энергии системы получим выражение:

$$U(r) - U(O) = z\varphi_0 \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^4 P_1\left(\frac{r^2}{a^2}\right) - 2\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 P_2\left(\frac{r^2}{a^2}\right) \right]. \qquad (5)$$

При $r \to 0$ для $U(O)$ получаем уравнение

$$U(O) = 0{,}5\, z\varphi_0 \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^4 - 2\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 \right]. \qquad (6)$$

Приведенные уравнения показывают, что даже в простейшем случае энергия связи есть функция объема. Обладая выражением для энергии системы, можно известным способом вычислить статистический интеграл системы, а вслед за этим скрытую теплоту испарения $E_{\text{исп}}$ и критическую температуру T_c. Для них получаем уравнения:

$$E_{\text{исп}} = 0{,}5\, NU(O); \quad T_c = \text{const} \cdot z\varphi_0. \qquad (7)$$

Сравнение (6) и (7) приводит к выводу, что: 1) энергия связи пропорциональна скрытой теплоте испарения; 2) скрытая теплота испарения рассматриваемой группы веществ тем больше, чем выше критическая температура. Если считать, что в уравнении (1) величина B пропорциональна скрытой теплоте испарения и учесть только что сформулированные выводы из приведенного качественного анализа, то для коэффициента вязкости изоморфных веществ получим уравнение:

$$\eta = Ae^{\frac{T_c}{T} f(V)}, \qquad (8)$$

где $f(V)$ — некоторая функция объема, общая для рассматриваемой группы веществ. Уравнение (8) показывает, что для жидкостей, обладающих одинаковым молекулярным строением, коэффициент вязкости тем больше, чем выше критическая температура данного вещества.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии Наук УССР
Киев

Поступила
23.III.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Stewart a. Edwards, Phys. Rev., **9**, 1575, 1931.
2. Bernal, Trans. Far. Soc., **33**, 27, 1937.
3. Голик, Изв. АН СССР, сер. физич., **5**, 54, 1941.
4. Голик, Сб. «Вязкость жидкостей и коллоидных растворов», т. II, изд. 1944.
5. Голик, Молекулярная структура и вязкость жидкости. Укр. хим. журн. № 2 1948.
6. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. B. III.
7. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945.
8. Eyring, J. Chem. Phys., **4**, 283, 1936.
9. Andrade, Phil. Mag., **17**, 497, 698, 705, 1934.
10. Bernal, Proc. Roy. Soc., **163**, 319, 1937.
11. Lennard-Jones a. Devonshire, Proc. Roy. Soc., **163**, 53, 1937; **165**, 1, 1937; **169**, 317, 1938; **170**, 464, 1939.

ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ИОДИДОВ

I. ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ ИОДИДОВ

Ю. К. Делимарский и А. А. Колотти

В электрохимическом отношении иодиды по сравнению с другими расплавленными солями наименее исследованы. Потенциалы разложения некоторых расплавленных иодидов были определены Ш. Гаррардом [1], Б. Нейманом и Х. Рихтером [2], Р. Лоренцем и В. Чепинским [3], Г. Девото и его сотрудниками [4, 5, 6, 7, 8], В. Избековым и Ч. Човныком [9], Р. Кирком и В. Брадтом [10], П. Твердовским и В. Молчановым [11], С. Карпачевым и О. Полторацкой [12]. Величины потенциалов разложения расплавленных иодидов приведены также в монографии П. Антипина, А. Алабышева, Б. Артамонова, В. Барзаковского и Н. Белозерского [13].

Данные Гаррарда, относящиеся к 1899 г., получены с применением довольно несовершенной методики и поэтому являются мало достоверными. То же относится и к данным Р. Лоренца и В. Чепинского. Величины Б. Неймана и Х. Рихтера, как на это справедливо указывает Г. Девото, весьма занижены, так как эти авторы не принимали эффективных мер для устранения деполяризации, всегда имеющей место при электролизе расплавленных солей. Этот недостаток имел место и в работе В. Избекова и Н. Човныка.

Наиболее точными можно считать величины Г. Девото, полученные по коммутаторному методу. Результаты всех этих определений приведены в табл. 1.

Приводя потенциалы разложения CdJ_2, AgJ и PbJ_2, П. Антипин и соавторы ссылаются на работу К. Иеллинека и Р. Улота [14]. Однако в этой работе нет названных величин. Они, очевидно, взяты из руководства по физической химии К. Иеллинека [15] и являются старыми величинами Гаррарда, Р. Лоренца и В. Чепинского, пересчитанными на температуру 700° С.

По причинам, изложенным выше, величины потенциалов разложения расплавленных иодидов, найденные Гаррардом, Лоренцем и Чепинским, Нейманом и Рихтером, а также Избековым и Човныком являются грубо приближенными. Таким образом, можно считать более или менее достоверно установленными потенциалы разложения лишь следующих индивидуальных расплавленных иодидов: KJ, LiJ, SrJ_2, BaJ_2, NaJ, MgJ_2, MnJ_2, TlJ, CuJ.

В настоящей работе мы определили потенциалы разложения индивидуальных расплавленных иодидов, главным образом из числа тех, для которых соответствующие величины были неизвестны, или вызывали сомнения.

Препараты и методика

Иодистый натрий. Отечественный препарат марки Ч. Д. А. дважды перекристаллизовывали из воды с добавкой этилового спирта. При остывании кристаллизующегося раствора последний все время перемешивали, не допуская застекловывания; кристаллы NaJ сушили при 200° С.

Иодистый калий очищали аналогично.

Иодистый таллий осаждали при красном свете из разбавленного раствора таллий-сульфата раствором иодистого калия. Осадок после тщательной промывки сушили при 100° до постоянного веса.

Таблица 1

Иодид	Температура °С	Потенциалы разложения в V	Авторы
KJ	670	0,833	Гаррард
KJ	600	2,26	Б. Нейман и Х. Рихтер
KJ	842	2,38	И. Твердовский и В. Молчанов
KJ	680	2,59	Р. Кирк и В. Брадт
KJ	700	2,67	Г. Девото и Л. Камби
LiJ	700	2,56	Г. Девото и Л. Камби
CsJ	600	2,56	Б. Нейман и Х. Рихтер
RbJ	700	2,29	Б. Неймэн и Х. Рихтер
SrJ_2	700	2,55	Г. Девото и Г. Джени
BaJ_2	700	2,43	Г. Девото и Л. Камби
NaJ	650	0,812	Гаррард
NaJ	630	2,05	Б. Неймар и Х. Рихтер
NaJ	800	2,22	Р. Кирк и В. Брадт
NaJ	700	2,42	Г. Девото и Л. Камби
MgJ_2	700	1,62	Г. Девото и Г. Джени
CaJ_2	700	2,24	Г. Девото и Г. Джени
MnJ_2	700	1,05	Г. Девото и А. Гуцци
TlJ	700	1,04	Г. Девото
CdJ_2	500	0,52	Гаррард
CdJ_2	700	0,70	П. Антипин
AgJ	750	0,28	Гаррард
AgJ	700	0,50	Г. Лоренц и В. Чепинский
AgJ	650	0,57	С. Карпачев и О. Полторацкая
PbJ_2	470	0,43; 0,73	Гаррард
PbJ_2	700	0,48	П. Антипин
CuJ	700	0,42	Г. Девото
CoJ_2	700	0,18	Г. Девото и А. Гуцци
BiJ_3	700	0,00	Г. Девото и А. Гуцци
SnJ_2	330	0,44	В. Избеков и Н. Човнык
HgJ_2	290	0,18	В. Избеков и Н. Човнык

Иодистый свинец получали аналогичным путем при взаимодействии подкисленного раствора уксуснокислого свинца с раствором иодистого калия.

Иодистое олово осаждали из солянокислого раствора хлористого олова половинным (против стехиометрического расчета) количеством иодистого калия при нагревании на водяной бане. Красные кристаллики иодистого олова сушили в вакуум-эксикаторе над серной кислотой, а затем над фосфорным ангидридом.

Иодная ртуть. Отечественный аппарат марки Ч. Д. А. промывали дестиллированной водой до исчезновения в промывных водах мути с $AgNO_3$ и установления нейтральной реакции по лакмусу. Сушили при 70° С.

Иодистую медь осаждали при взаимодействии растворов иодистого калия и медного купороса, насыщенного сернистым ангидридом. Осадок после промывки сушили сперва хлористым кальцием, а затем в сушильном шкафу при 120° С.

Иодистый висмут осаждали из раствора азотнокислого висмута, подкисленного уксусной кислотой, небольшим избытком раствора иодистого калия. После промывки осадок сушили над хлористым кальцием, а затем в сушильном шкафу при 120°. Препарат сублимировали в электропечи в токе сухого углекислого газа при 460—500° С.

Иодистое серебро осаждали при красном свете из разбавленного раствора азотнокислого серебра небольшим избытком раствора иодистого калия. Осадок после промывки сушили при 100° С.

Иодистый марганец, иодистый кадмий, иодистый кобальт и иодистый никель получали растворением соответствующих свежеосажденных основных карбонатов в иодистоводородной кислоте. Раствор упаривали, и кристаллы сушили в вакуум-сушилке при 50—60° С в токе сухого углекислого газа. Иодистый кадмий дополнительно сублимировали в токе углекислого газа при 500° С.

Иодистый цинк. Металлический цинк гарантированной чистоты вместе с сублимированным иодом загружали в склянку с водой и закрывали пробкой. После окончания реакции раствор фильтровали через стеклянный фильтр, выпаривали досуха в вакуум-сушилке при 50° С и сушили в эксикаторе над серной кислотой в темноте.

Иодистое железо (FeJ_2) готовили при действии очищенного иода на порошок железа в водной среде. После окончания реакции раствор подогревали до тех пор, пока

он не становился ясно зеленым. Раствор фильтровали и выпаривали в вакууме в токе углекислого газа. Кристаллы сушили в течение месяца над фосфорным анигридом.

Иодистая сурьма. Очищенный иод помещали в круглодонную колбу и расплавляли. Затем прибавляли небольшими порциями измельченную металлическую сурьму. Под конец реакции избыток иода удаляли нагреванием. Полученную иодистую сурьму перегоняли в токе сухого углекислого газа.

Иодистый алюминий. Промытые эфиром алюминиевые стружки помещали в колбу Вюрца из тугоплавкого стекла, куда пропускали сухой углекислый газ. Не прекращая тока углекислого газа, в колбу прибавляли небольшими порциями сухой очищенный иод. После прибавления иода в количестве, меньшем, чем необходимо по расчету, колбу нагревали и отгоняли иодистый алюминий в оттянутые пробирки, на дне которых находилось немного металлического алюминия. Запаянные пробирки с иодистым алюминием в течение нескольких часов выдерживались в расплавленном состоянии в термостате до полного обесцвечивания. Иодистый алюминий получался в виде белой кристаллической массы.

Применяемый для всех синтезов иод получали очисткой и трехкратной сублимацией (при нагревании иода с иодистым калием, а затем с окисью бария) продажного препарата.

Методика определения потенциалов разложения и схема установки были такими же, как и в наших прежних работах [16, 17]. Гальванометром служил прибор «ФИ», (изготовленный мастерскими Ленинградского университета) с ценой одного деления $0{,}13 \cdot 10^{-8}$ А и с внутренним сопротивлением 2400Ω. Чувствительность гальванометра можно было изменять, включая соответствующий шунт. В качестве вольтметра применялся прибор Сименс-Гальске с ценой одного деления 0,02 V.

Исследование низкоплавких иодидов (до 650°) производили в тугоплавких U-образных сосудах, закрываемых асбестовыми пробками и снабженных стеклянными диафрагмами для разделения электродных пространств. При электролизе тугоплавких иодидов (выше 650°) применяли фарфоровые стаканчики, а в качестве диафрагмы—стеклянные пробирки. Сосуды и печное пространство наполняли углекислым газом и, чтобы избежать окисления иодидов, все измерения проводили в токе сухого углекислого газа. Электроды применяли графитовые, кроме нескольких случаев определения потенциалов разложения иодидов щелочных металлов, когда были использованы платиновые катоды, ибо, как нашли Р. Кирк и В. Брадт [10], в этих случаях применение графитовых катодов вызывает деполяризацию вследствие карбидообразования. Как было показано в одной из прежних работ [17], разделение электродных пространств при помощи стеклянной диафргамы приводит к таким же результатам, как и коммутаторный метод, примененный Г. Девото. Поэтому мы имеем основание полагать, что достоверность наших данных примерно такая же, как и величин Девото.

Для каждого иодида потенциал разложения определяли по 5—6 раз при различных температурах, применяя в каждом случае свежий расплав. При одинаковых температурах величины потенциалов разложения, определенные в параллельных опытах, воспроизводились с точностью до 0,02 V.

Результаты измерений

Нами были определены потенциалы разложения следующих расплавленных иодидов: KJ, NaJ, TlJ, AlJ_3, ZnJ_2, SnJ_2, AgJ, CdJ_2, PbJ_2, HgJ_2, CuJ, SbJ_3, BiJ_3.

Как видно из табл. 1, потенциалы разложения расплавленных иодистого калия, иодистого натрия и иодистого серебра были определены некоторыми авторами с достаточной достоверностью. Мы определили потенциалы разложения этих иодидов (KJ, NaJ и AgJ) для оценки примененного нами метода исследования. Потенциалы разложения AlJ_3, ZnJ_2, SbJ_3 нами определены впервые. Хотя потенциалы разложения SnJ_2, CdJ_2, PbJ_2, HgJ_2 и приводятся в литературе, однако величины их, как было указано выше, вызывали сомнения, поэтому мы решили наново определить потенциалы разложения и этих иодидов.

Потенциалы разложения большинства иодидов (за исключением ZnJ_2, SbJ_3, HgJ_2, AlJ_3 и BiJ_3) определены в температурном интервале 500—700°. В этом же интервале были определены средние температурные коэффициенты. Потенциалы разложения AlJ_3, SbJ_3, HgJ_2 были определены в интервале 250—360° С, а потенциалы разложения BiJ_3 и ZnJ_2 определены в интервале 400—500° С.

Иодистый алюминий и иодистая сурьма в расплавленном состоянии почти не проводят тока, поэтому для увеличения электропроводности

к этим иодидам прибавляли немного иодистого натрия. При определении потенциала разложения иодистого алюминия применяли расплав, содержавший 2,6% весовых NaJ. Количество NaJ, добавленное к SbJ_3 составляло 0,5% весовых.

Некоторые затруднения у нас возникли при определении потенциала разложения HgJ_2. Несмотря на то, что в расплавленном состоянии подная ртуть достаточно хорошо проводит ток, процесс поляризации происходит очень медленно, и данные для потенциала разложения плохо воспроизводимы. Мы нашли, что прибавление к HgJ_2 некоторого количества NaJ (не менее 2%) дает возможность получать хорошо воспроизводимые *I—V* кривые и стойкие величины потенциала разложения.

При определении потенциала разложения HgJ_2 при различных концентрациях NaJ (от 2 до 15%) было найдено, что с увеличением концентрации NaJ потенциал разложения HgJ_2 увеличивается почти линейно, что видно из данных табл. 2. Наличие в определенном интервале концентраций почти линейной зависимости (вместо логарифмической) обусловлено, очевидно, комплексообразованием в этой системе.

Таблица 2

Концентрация NaJ, в %	Потенциал разложения при 300° С, в V
15	0,48
10	0,40
2	0,28
0	0,26 (экстраполировано)

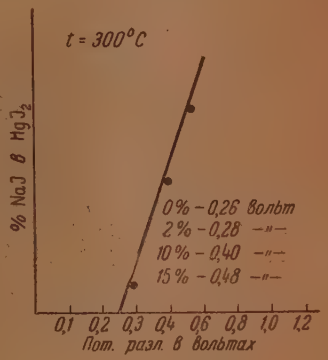


Рис. 1

Это дало основание экстраполировать величину потенциала разложения HgJ_2 на нулевую концентрацию NaJ и таким образом определить потенциал разложения индивидуальной расплавленной иодной ртути (рис. 1).

Мы не имели возможности определить все потенциалы разложения при одной и той же температуре, так как были ограничены температурами плавления и температурами кипения исследуемых объектов (например, температура плавления NaJ 660°, а температура кипения HgJ_2 350°). Тем не менее для сравнения было желательно иметь все потенциалы разложения при одной и той же температуре. Для индивидуальных расплавленных хлоридов и бромидов потенциалы разложения известны при 700° [13], поэтому для целей сравнения все величины потенциалов разложения иодидов были пересчитаны на 700°, пользуясь найденными нами температурными коэффициентами. При этом для ряда иодидов (AlJ_3, BiJ_3, ZnJ_2, SbJ_3 и HgJ_2) получились фиктивные величины потенциалов разложения, так как при 700° эти иодиды находятся в газообразном состоянии.

Результаты измерений при 300, 500, 600 и 700° приведены в табл. 3, в которой фиктивные величины отмечены звездочками. Хотя пользование такими экстраполированными величинами не вполне законно и нежелательно, однако это неизбежно, если мы хотим сравнить возможно большее количество объектов. Ряд авторов (Г. Тамман [18], К. Иеллинек [15], П. Антипин [13]),сравнивая потенциалы разложения различных расплав-

ленных солей при одной и той же температуре, тоже пользуется экстраполированными фиктивными величинами.

Таблица 3

№ п/п.	Подид	Потенциалы разложения, в V.				$\frac{\Delta E}{\Delta T}$ Средний
		300°	500°	600°	700°	
1	KJ	—	—	—	2,56	0,0012
2	NaJ	—	—	—	2,32	0,0013
3	TlJ	—	1,18	1,10	1,02	0,0008
4	AlJ_3	0,92	0,82 *	0,77 *	0,72 *	0,0005
5	ZnJ_2	—	1,04	0,96	0,88 *	0,0008
6	CdJ_2	—	0,92	0,86	0,80	0,0006
7	AgJ	—	0,78	0,74	0,70	0,0004
8	SnJ_2	—	0,80	0,72	0,64	0,0008
9	PbJ_2	—	0,72	0,66	0,60	0,0006
10	CuJ	—	0,56 *	0,50	0,44	0,0006
11	BiJ_3	—	0,24	0,19	0,14 *	0,0005
12	SbJ_3	0,32	0,22 *	0,17 *	0,12 *	0,0005
13	HgJ_2	0,26	0,18 *	0,14 *	0,10 *	0,0004

Нами также была сделана попытка определить потенциалы разложения чистых расплавленных FeJ_2, CoJ_2 и NiJ_2. Однако эта попытка не увенчалась успехом, так как при нагревании (даже в атмосфере углекислого газа) эти иодиды разлагаются прежде, чем достигается точка плавления. Поэтому величина потенциала разложения CoJ_2, приведенная в работе Г. Девото и А. Гуцци [6], вызывает некоторые сомнения. Сами авторы признают, что их препарат содержал значительное количество окиси кобальта.

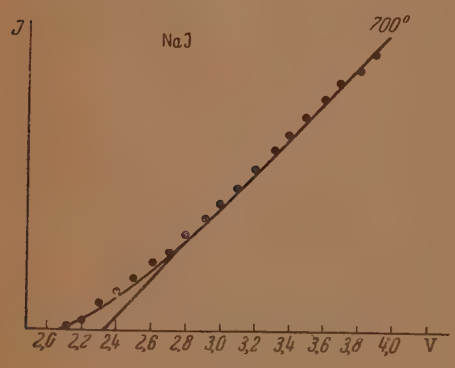


Рис. 2

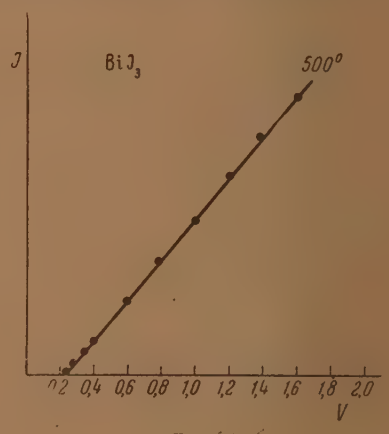


Рис. 3

Так как I — V кривые для всех иодидов имеют примерно одинаковый вид, мы для примера приводим лишь диаграммы для NaJ (рис. 2) и для BiJ_3 (рис. 3). Чтобы не загромождать работу, I—V кривые для остальных иодидов не приводятся.

Обсуждение результатов

Наши величины для потенциалов разложения NaJ и KJ совпадают с соответствующими величинами И. Твердовского и В. Молчанова. Они

очень близки к величинам Г. Девото и сильно разнятся от данных Гаррарда, Неймана и Рихтера.

Величины для TlJ и CuJ почти совпадают с соответствующими величинами Девото. Для потенциала разложения AgJ наша величина ближе всего подходит к величине С. Карпачева и О. Полторацкой, однако несколько превосходит ее. Здесь, очевидно, сказывается влияние применяемой нами стеклянной диафрагмы, препятствующей деполяризации. Для проверки этого обстоятельства мы поставили специальный опыт по определению потенциала разложения AgJ без применения стеклянной диафрагмы. При 700° была получена величина 0,54 V, т. е. примерно такая, какая приводится в работе С. Карпачева и О. Полторацкой. Полученные нами потенциалы разложения CdJ_2, PbJ_2, SnJ_2 и HgJ_2 существенно отличаются от соответствующих данных, приведенных в работе Ш. Гаррарда и в работе В. Избекова и Н. Човныка.

На основании наших данных, пополненных данными Г. Девото, можно составить электрохимический ряд напряжений металлов в отношении своих расплавленных подидов. При 700° порядок металлов в ряду напряжений следующий: K, Li, Sr, Ba, Ca, Na, Mg, Mn, Tl, Zn, Cd, Al, Ag, Sn, Pb, Cu, Co, Bi, Sb, Hg.

Тяжелые металлы в нем расположены несколько иначе по сравнению с их порядком в расплавленных чистых хлоридах и бромидах.

Если для потенциала пода при 700° принять величину 0,14 V, вычисленную по приближенной формуле В. Нернста [19], можно найти значения для отдельных электродных потенциалов металлов. Эти значения приведены в табл. 4, где также помещены отдельные электродные потенциалы металлов в расплавленных хлоридах и бромидах.

Таблица 4

№ п/п.	Металл	Электродные потенциалы при 700° С, в V		
		в хлоридах	в бромидах	в иодидах
1	K	—2,50	—2,49	—2,52
2	Li	—2,39	—2,40	—2,43
3	Sr	—2,52	—2,41	—2,41
4	Ba	—2,60	—	—2,29
5	Ca	—2,36	—2,25	—2,10
6	Na	—2,33	—2,34	—2,18
7	Mg	—1,49	—	—1,44
8	Mn	—0,87	—0,84	—0,91
9	Tl	—0,45	—0,69	—0,88
10	Al	—	—0,57	—0,58
11	Zn	—0,41	—0,50	—0,74
12	Cd	—0,26	—0,46	—0,66
13	Ag	+0,17	—0,10	—0,56
14	Sn	—0,11	—0,13	—0,50
15	Pb	—0,13	—0,28	—0,46
16	Cu	+0,28	—0,06	—0,30
17	Co	+0,05	—0,05	—0,04
18	Bi	+0,62	+0,33	+0,01
19	Sb	+0,07	+0,11	+0,02
20	Hg	+0,78	+0,05	+0,04

Выводы

1. Определены потенциалы разложения расплавленных подидов KJ, NaJ, TlJ, AlJ_3, ZnJ_2, CdJ_2, AgJ, SnJ_2, PbJ_2, CuJ, BiJ_3, SbJ_3, HgJ_2 с применением стеклянной диафрагмы для разделения электродных пространств.

Из них впервые определены потенциалы разложения AlJ_3, ZnJ_2 и SbJ_3.

2. Составлен более полный электрохимический ряд металлов в расплавленных иодидах.

Электродные потенциалы тяжелых металлов в расплавленных иодидах более отрицательны по сравнению с таковыми в расплавленных хлоридах и бромидах.

Академия Наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
7.II.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Garrard, Z. anorg. Chem., **25**, 273, 1900.
2. B. Neumann u. H. Richter, Z. Elektrochem., **31**, 287, 1925.
3. V. Czepiński, Z. anorg. Chem., **19**, 208, 1899.
4. L. Cambi e Devoto, Gazz. chim. ital., **57**, 836, 1927.
5. G. Devoto Gazz. chim. ital., **58**, 359, 1928.
6. G. Devoto e A. Guzzi, Gazz. chim. ital., **59**, 591, 1929.
7. G. Devoto e A. Guzzi, Gazz. chim. ital., **59**, 708, 1929.
8. G. Devoto e Geny, Gazz. chim. ital., **61**, 305, 1931.
9. В. Избеков и Н. Човнык, Зап. И-та хим. АН УССР, **4**, 71, 1937.
10. R. Kirk a. W. Bradt, Trans. electrochem. Soc., **70**, 239, 1936.
11. И. Твердовский и В. Молчанов, Журн. физ. хим., **9**, 239, 1937.
12. С. Карпачев и О. Полторацкая, Журн. физ. хим., **9**, 145, 1937.
13. П. Антипин, А. Алабышев, Б. Артамонов. В. Барзаковский и Н. Белозерский, «Электрохимия расплавленных солей», ОНТИ, стр. 184, 1937.
14. K. Jellinek u. R. Uloth, Z. phys. Chem., **119**, 161, 1926.
15. K. Jellinek, Lehrbuch d. phys. Chem., B. **4**, 180, 1933.
16. Ю. Делимарский и Е. Скобец, Журн. физ. хим., **20**, 1005, 1946.
17. Ю. Делимарский, Е. Скобец, В. Рябоконь, Журн. физ. хим., **21**, 843, 1947.
18. I. Tammann u. S. Himmelsterna, Z. anorg. Chem., **216**, 287, 1934.
19. W. Nernst, Z. Elektrochem., **15**, 687, 1909.

ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ИОДИДОВ

II. ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ИОДИДОВ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННОМ ИОДИСТОМ НАТРИИ КАК РАСТВОРИТЕЛЕ

Ю. К. Делимарский и А. А. Колотти

В одной из прежних работ [1] мы определили потенциал разложения бромидов металлов, применяя в качестве растворителя расплавленные бромистый натрий и бромистый калий. С целью сравнения величин потенциалов разложения (и электродных потенциалов металлов) в различных расплавленных галогенидах мы решили аналогичное исследование произвести в отношении расплавленных иодидов.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования потенциалов разложения иодидов металлов в расплавленном иодистом натрии как растворителе.

Из бинарных иодистых систем, содержащих NaJ, исследовано лишь очень немного. Система NaJ—KJ изучена Н. С. Курнаковым и С. Жемчужным [2], она образует изоморфную смесь с температурным минимумом.

Система NaJ — AgJ изучена Сандоннини и Скарпа [3], она образует одну простую эвтектику. Система NaJ—CdJ_2 изучена Брандом [4] и также образует одну простую эвтектику.

Диаграммы состояния для остальных бинарных систем, содержащих NaJ, неизвестны.

В предыдущей работе [5], посвященной потенциалам разложения индивидуальных расплавленных иодидов, при отнесении этих величин к одной температуре возникло неудобство, связанное с появлением экстраполированных фиктивных значений.

Применение в качестве растворителя расплавленного иодистого натрия дает возможность экспериментально определить при одной и той же температуре (например при 700° С) потенциалы разложения большого числа иодидов.

Метод эксперимента и результаты измерений

Приготовление препаратов (иодидов) описано в предыдущей работе [5].

В наших опытах количество исследованного иодида составляло 5% молярных по отношению к NaJ. Соответствующие сплавы готовили заранее и сохраняли в запаянных пробирках. Методика определения потенциалов разложения была такой же, как и в прежних работах [5]. Для разделения электродных пространств применялась стеклянная диафрагма, опыты производились в атмосфере углекислого газа. С целью поляризации графитовых электродов вели предварительный электролиз в течение 20—30 мин. Явлений деполяризации мы не наблюдали. Воспроизводимость опытов была очень хорошей (до 0,01 V), поэтому для каждого иодида мы ограничивались двумя параллельными опытами. Из расплава с NaJ при 650° не «выкипают» даже такие легко летучие иодиды, как AlJ_3 и SbJ_3.

Для этих иодидов вполне возможным оказались измерения при 650—700°. Для остальных иодидов измерения производились в интервале 600—800°. Результаты измерений приведены в табл. 1. Здесь же помещены данные для потенциалов разложения индивидуальных расплавленных иодидов.

В работе мы приводим I—V-кривые лишь для трех систем: PbJ_2—NaJ, CoJ_2—NaJ и AlJ_3— NaJ. Для остальных иодидов I—V-кривые имеют примерно такой же вид, как и для системы AlJ_3— NaJ. Поэтому, чтобы не загромождать работы, мы их не приводим.

Температурные коэффициенты вычислены на основании определения потенциалов разложения при 600—800° с интервалом в 50° С.

Таблица 1

№ п/п.	Иодид	Потенциалы разложения в расплавленнсм NaJ			$\frac{\Delta E}{\Delta T}$ средн.	Потенциалы разложения индивидуальных расплавленных иодидов	
		600°	700°	800°		600°	700°
1	NaJ	2,46 *	2,32	2,20	0,0013	2,46	2,32
2	BeJ_2	1,48	1,38	1,28	0,0010	—	—
3	TlI	1,36 *	1,26	1,16	0,0010	1,10	1,02
4	MnJ_2	1,52 *	1,44	1,36	0,0008	—	1,05
5	ZnJ_2	1,14	1,06	1,00	0,0007	0,96	0,88
6	AlJ_3	0,88	0,78	0,68 *	0,0010	0,77	0,72
7	CdJ_2	1,00 *	0,92	0,85	0,0008	0,86	0,80
8	AgJ	0,80	0,74	0,68	0,0006	0,74	0,70
9	SnJ_2	0,80	0,72	0,65	0,0008	0,72	0,64
10	PbJ_2	0,76 *	0,68	0,61	0,0008	0,66	0,60
11	CuJ	0,74 *	0,70	0,66	0,0004	0,50	0,44
12	FeJ_2	0,70 *	0,64	0,58	0,0006	—	—
13	CoJ_2	0,66 *	0,60	0,54	0,0006	—	0,18
14	HgJ_2	0,36	0,32	0,38 *	0,0004	0,14	0,10
15	NiJ_2	0,44 *	0,36	0,29	0,0008	—	—
16	SdJ_3	0,23	0,19	0,15 *	0,0004	0,17	0,12
17	BiJ_3	0,30	0,25	0,20	0,0005	0,19	0,14

Примечание: * обозначает экстраполированные величины.

Обсуждение результатов измерений

Из всех исследованных нами двойных расплавов только в системе PbJ_2—NaJ обнаружено два потенциала разложения. При температуре 700° первый потенциал равен 0,68 V, а второй потенциал — 1,08 V (рис. 1). Очевидно, второй потенциал соответствует разряду комплексных ионов.

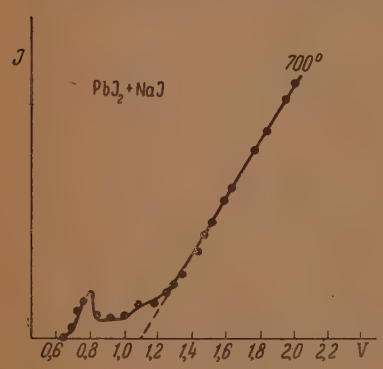


Рис. 1

Как видно из табл. 1, потенциалы разложения иодидов в расплавленном иодистом натрии все без исключения выше, чем соответствующие величины в чистых расплавленных солях. Наибольшие отклонения мы наблюдали для TlJ, ZnJ_2, PbJ_2, HgJ_2 и CoJ_2. Это дает основание полагать, что в расплавах существуют более или менее прочные комплексы этих иодидов с иодистым натрием. Что касается большого отличия потенциала разложения CoJ_2 от такого в CoJ_2— NaJ, то это, очевидно, является следствием заниженной величины, полученной Девото и Гуцци [6] для индивидуального CoJ_2.

Порядок металлов в ряду напряжений в расплавленном иодистом натрии отличается от такового в чистых расплавленных иодидах (при 700°) положением Tl, Al и Hg.

I. Ряд напряжений металлов в чистых расплавленных иодидах (при 700°): Na, Mn, Tl, Zn, Cd, Al, Ag, Sn, Pb, Cu, Co, Bi, Sb, Hg.

II. Ряд напряжений в расплавленном (700°) NaJ: Na, Be, Mn, Tl, Zn, Al, Cd, Ag, Sn, Pb, Cu, Fe, Co, Ni, Hg, Bi, Sb.

Последний ряд (в NaJ) также существенно отличается от такового в расплавленных NaBr—KBr. Это видно из табл. 2, в которой приведены величины электродных потенциалов металлов (при 700°) в обоих растворителях. При вычислении электродных потенциалов металлов принимали для потенциала брома величины +0,63 V и для потенциала иода + 0,146 (или округленно +0,15 V [7]).

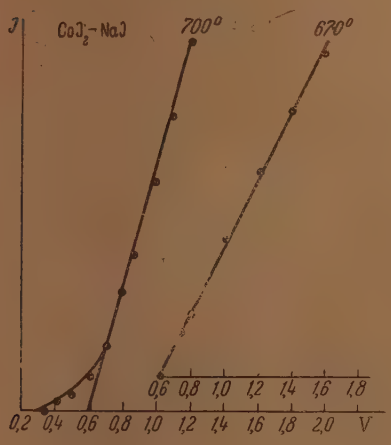


Рис. 2

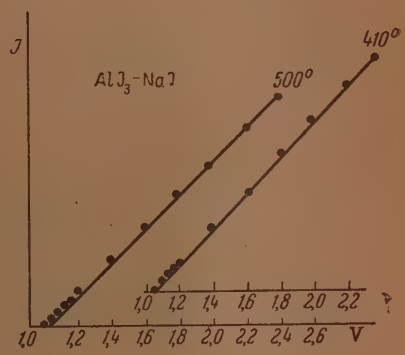


Рис. 3

Как и в чистых расплавленных солях, электродные потенциалы тяжелых металлов в иодидах менее «благородны», чем в бромидах. Исключение составляет железо.

Таблица 2

№ п/п.	Металл	Электродные потенциалы при 700° С, в V	
		Растворитель NaBr—KBr	Растворитель NaJ
1	Na	—2,61	—2,17
2	Be	—1,21	—1,23
3	Tl	—0,93	—1,11
4	Mn	—1,09	—1,29
5	Zn	—0,75	—0,91
6	Al	—0,59	—0,63
7	Cd	—0,65	—0,77
8	Ag	—0,27	—0,60
9	Sn	—0,29	—0,57
10	Pb	—0,39	—0,54
11	Cu	—0,44	—0,55
12	Fe	—0,63	—0,49
13	Co	—0,35	—0,45
14	Hg	—0,01	—0,17
15	Ni	—0,13	—0,21
16	Bi	+0,17	—0,10
17	Sb	—	—0,05

Более отрицательные электродные потенциалы в расплавленных иодидах (по сравнению с хлоридами и бромидами) можно объяснить тем, что поляризующее действие ионов хлора и брома на ионы тяжелых металлов больше, чем ионов иода. В отношении ионов щелочных и щелочно-земельных металлов этого не наблюдается, так как на них ионы галогенов поляризующего действия почти не оказывают.

Что касается железа, об исключении из этого правила трудно говорить, так как данные для электродных потенциалов железа в расплавленных хлоридах и бромидах относятся к трехвалентному иону железа, а в расплавленном иодиде к двухвалентному.

Выводы

Определены потенциалы разложения иодидов: TlJ, MnJ_2, BeJ_2, PbJ_2, ZnJ_2, AlJ_3, CdJ_2, AgJ_2, Sn, CuJ, CoJ_2, HgJ_2, BiJ_3, SbJ_3 в расплавленном иодистом натрии как растворителе.

Величины потенциалов разложения иодидов в NaJ выше, чем в чистых расплавленных солях. Особенно велики значения потенциалов разложения TlJ, ZnJ_2, PbJ_2 и HgJ_2, что надо отнести за счет комплексообразования в расплавах.

Электродные потенциалы тяжелых металлов в расплавленных иодидах более отрицательны по сравнению с таковыми в расплавленных хлоридах и бромидах. Электрохимический ряд напряжений металлов в расплавленном NaJ существенно отличается от такового в $NaBr$—KBr.

Академия Наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
7.II.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Делимарский, Е. Скобец, В. Рябоконь, Журн. физ. хим., **21**, 843, 1947.
2. Н. С. Курнаков и С. Жемчужный, Landolt-Börnstein's phys. chem. Tabellen, 1936.
3. Sandonnini u. Scarpa, ibidem.
4. Brand, ibidem.
5. Ю. Делимарский и А. Колотти, Журн. физ. хим., **23**, 98, 1949.
6. G. Devoto e A. Guzzi. Gazz. chim. ital., **59**, 591, 1929.
7. П. Антипин, А. Алабышев, Б. Артамонов, В. Барзаковский, Н. Белозерский, Электрохимия расплавленных солей, стр. 186, ОНТИ, 1937.

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О ВЫЧИСЛЕНИИ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИЗ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

В. Плесков и Б. Эршлер

В этом журнале были опубликованы две работы Е. Н. Гапона [1] посвященные вычислению абсолютных значений электродных потенциалов по спектроскопическим и термохимическим данным.

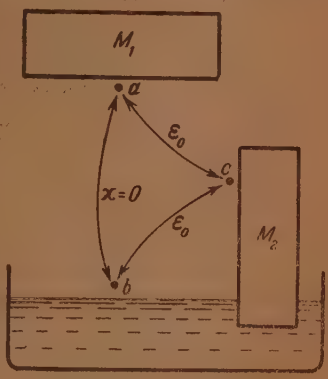
Рассматриваемые расчеты основаны на использовании уравнений:

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S^0 \qquad (1)$$

$$\Delta G^0 = n\mathrm{F}\varepsilon^0, \qquad (2)$$

из которых первое дает зависимость между стандартной свободной энергией ΔG^0 реакции, ее теплотой ΔH и стандартной энтропией ΔS^0.

Если реакция проводится обратимо в гальваническом элементе, то уравнение (2) определяет его стандартную э. д. с., равную ε^0 (F—число Фарадея, n—валентность). В упомянутых работах уравнения (1) и (2) применяются к процессу, идущему на отдельном электроде, и находимая из них величина ε^0 отождествляется с нормальным потенциалом отдельного электрода. Однако физический смысл величины ε^0, получаемой при этом, может быть различным в зависимости от того, что понимается под ΔH и ΔS^0. Для уяснения этого рассмотрим процесс, идущий на отдельном электроде, например переход ионов из металла в раствор, и будем под ΔH подразумевать теплоту, а под ΔS^0— энтропию, отвечающую такому переходу в случае, когда металл и раствор находятся в своих стандартных состояниях. Для выбора последних возьмем кусок металла M_1, не соприкасающийся с раствором (рис. 1).



Работа переноса иона из M_1 в раствор (а следовательно, и другие величины, входящие в (1)) зависит не только от внутренних свойств обеих фаз, но и от разности потенциалов χ между их внешними поверхностями (между точками a и b на рис. 1, находящимися в непосредственной близости от обеих поверхностей), которую можно менять произвольно. Поэтому, чтобы сделать стандартное состояние определенным, необходимо задать величину χ, причем естественно выбрать $\chi = 0$. Величины ΔH и ΔS^0, определяемые таким образом, можно назвать полными или реальными теплотой и энтропией; они, по крайней мере в принципе, могут быть найдены из спектроскопических и термохимических данных.

Выясним физический смысл величины ε^0, вычисляемой из уравнения (2) после подстановки в него этих величин. Для этого опустим в раствор другой кусок того же металла M_2, который очевидно уже не будет в стандартном состоянии, так как он, придя в равновесие с раствором, приобретет электрический заряд. Вследствие этого между свободной (не контактирующей с жидкостью) поверхностью этого металла и поверхностью стандартного металла, т. е. между точками c и a на рис. 1, возникнет некоторая разность потенциалов ε^0, причем, по нашему условию об отсутствии разности потенциалов между точками a и b, такая же разность ε^0 возникнет между точками c и b. Отсюда видно, что свободная энергия ΔG^0 перехода иона из металла M_1 в металл M_2 равна $n\mathrm{F}\varepsilon^0$, а так как M_2 находится в равновесии с раствором и, следовательно, свободная энергия перехода ионов из M_2 в раствор равна нулю, то $n\mathrm{F}\varepsilon^0$ и есть свободная

энергия перехода иона из стандартного металла в раствор. Таким образом, подставляя в (1) и (2) реальные величины ΔH и ΔS^0 для процесса перехода иона из металла в раствор, мы можем найти вольтову разность потенциалов ε^0, возникающую при контакте металла с раствором, которая расположена не на границе соприкосновения этих фаз, а в третьей фазе — газообразной. Величина эта доступна и прямому измерению, но, зная ее, мы еще не можем, как известно, найти отдельный скачок потенциала на границе электрод/раствор.

Придадим теперь величинам ΔH и ΔS^0 другой смысл и будем подразумевать под ними только часть теплоты (соответственно энтропии) реакции, не включающую электрических слагаемых, обусловленных переносом заряда иона сквозь скачки потенциала на границах фаз или в электрическом поле, существующем в вакууме между фазами. Такие величины называют иногда идеальными (или химическими); они могут быть получены из реальных теплот (энтропий) путем вычитания членов, зависящих от поверхностных скачков потенциала. Они могут быть также вычислены на основе определенных модельных представлений о структуре фаз. Величина ΔG^0, находимая при подстановке в (1) идеальной теплоты и энтропии, дает нам только «химическую» часть работы переноса иона из металла в раствор, которая не изменится и после установления равновесия между металлом и раствором при их контакте. Поскольку полная работа переноса иона после установления равновесия металл/раствор должна стать равной нулю, то электрическая часть работы переноса, обусловленная прохождением заряда иона через скачок потенциала, возникший на границе металл/раствор, очевидно, будет равна $-\Delta G^0$. Таким образом, при подстановке идеальных значений теплоты и энтропии в (1) и (2) величина ε^0 в уравнении (2) дает скачок потенциала на границе металл/раствор, но с обратным знаком.

Из приведенного рассмотрения видно, что при пользовании термохимическими и спектроскопическими данными с помощью (1) и (2) можно найти только вольтову разность потенциалов металл/раствор, для нахождения же скачка потенциала на границе соприкосновения этих фаз необходимо знать «идеальные» величины, недоступные измерению в прямом опыте.

В работе Е. Н. Гапона [1а] уравнения (1) и (2) применяются не к процессу перехода иона из металла в раствор, а к некоторому усложненному процессу. Для уяснения физического смысла найденных в этом случае величин ε^0 заметим, что этот усложненный процесс состоит из следующих стадий: 1) испарение металла, 2) ионизация атома металла, 3) перевод получившегося иона в раствор.

В итоге ион переходит из металла в раствор, как и в рассмотренном нами процессе, но, помимо этого, n электронов (n — валентность иона) переходят из металла в газовую фазу, на что расходуется дополнительная работа $nF\pi$, где π — работа выхода электрона из металла. Таким образом, свободная энергия усложненного процесса $(\Delta G^0)'$ отличается от рассмотренной выше свободной энергии процесса перехода ионов из металла в раствор ΔG^0 на величину $nF\pi$, и, следовательно, вычисляемые из нее на основе (1) значения $(\varepsilon^0)'$ отличаются от найденных нами ранее значений ε^0 на величину π.*

Резюмируя, можно сказать, что величины электродных потенциалов, вычисленные Гапоном из уравнения (1) могут иметь двоякий физический смысл: они являются либо вольтовой разностью потенциалов металл/раствор плюс работа выхода электрона из металла, либо скачком потенциала на границе металл/раствор плюс работа выхода. Для выбора между этими двумя возможностями необходимо установить, являются ли величины ΔH и ΔS^0, подставляемые им в (1), реальными или идеальными. Однако это сделать затруднительно, так как автор для теплоты гидратации иона берет идеальную величину, а для других слагаемых ΔH берет реальные значения; также и энтропии ионов, используемые Гапоном, по смыслу являются идеальными величинами. Поскольку, однако, основные слагаемые ΔH в его расчете являются реальными величинами, то найденная им величина, которую он называет абсолютным электродным потенциалом, должна быть близка к сумме вольтовой разности потенциалов металл/раствор с работой выхода электрона из металла. Обе составляющие этой суммы, как известно, измерялись в прямом опыте, и поэтому представляет интерес сопоставление вычисленных значений с экспериментальными. Подобное сопоставление дано в табл. 1, в которой приведены значения работы выхода электрона, а также контактной разности потенциалов металл/раствор, заимствованные из работы Клейна и Ланге [2].

Как видно, значения $\varepsilon^0 + \pi$ и $(\varepsilon^0)'$, не совпадают, однако между ними имеется явственный параллелизм. Расхождение может объясняться, с одной стороны, неточностью данных Клейна и Ланге, с другой — упомянутой выше неоднородностью величин, выбранных при вычислениях по уравнению (1).

---

* Хотя в цитируемых работах утверждается, что «если одновременно вести процесс на другом электроде, то электроны, полученные на первом электроде, перейдут во второй электрод через вакуум, и работа выхода не войдет в выражение теплового эффекта на электроде...», но формулы, применяемые для расчета, соответствуют именно тому процессу, который рассмотрен нами, т. е. переходу иона из металла в раствор и одновременно электрона из металла в вакуум.

Таблица 1

Электрод	Контактная разность ε^0 металл/раствор	Работа выхода π	$\varepsilon^0 + \pi$	$(\varepsilon^0)'$ по Гапону
Rb/Rb·	—0,67	2,16	1,49	1,00
K/K·	—0,63	2,12	1,49	0,91
Na/Na·	—0,59	2,29	1,70	1,12
Mg/Mg··	—0,82	3,68	2,86	1,61
Zn/Zn··	—0,08	3,57	3,65	2,98
Pt, H_2/H·	—2,05	6,45	4,40	3,97

Так, мы уже отметили, что при расчете ΔH Гапон пользуется «химическими» энергиями гидратации Бернала и Фаулера [4], при вычислении которых учитывалось лишь взаимодействие иона с окружающими молекулами воды, в то время как здесь следовало бы взять реальные энергии гидратации, включающие член, зависящий от скачка потенциала на границе раствор/газ. Реальные энергии гидратации ионов могут быть, в отличие от химических, вычислены по опытным данным относительно контактных потенциалов металл/раствор. Попытка подобного вычисления была сделана Клейном и Ланге. Найденные ими величины реальных энергий гидратации катионов, как правило, выше значений Бернала и Фаулера, и это соответствует тому, что величины $(\varepsilon^0)'$ табл. 1 ниже опытных значений $\varepsilon^0 + \pi$.

В заключение несколько слов о возможности нахождения действительной величины скачка потенциала на границе электрод/раствор. Как известно, этот скачок φ_{ml} связан с вычисляемым термодинамически и доступным измерению контактным потенциалом металл/раствор ε уравнением

$$\varepsilon = \varphi_{ml} - \varphi_{mo} + \varphi_{lo}, \tag{3}$$

где φ_{mo} и φ_{lo} суть скачки потенциала на границе металл/вакуум и раствор/вакуум. Для того чтобы стало возможным вычисление φ_{ml}, необходимо знание этих последних (3). Хотя термодинамический расчет или какой-либо простой эксперимент не в состоянии дать нам значения φ_{mo} и φ_{lo}, а следовательно, и φ_{ml}, тем не менее реальность существования всех этих скачков представляется нам несомненной, и можно с уверенностью предполагать, как указывалось Фрумкиным, что развитие теории металлов, с одной стороны, и теории жидкого состояния — с другой, позволит создать детальную картину соответствующих поверхностей раздела и вычислить скачки потенциала на них.

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
29.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Гапон, Журн. физ. хим., **20**, 1025, 1946.
Е. Гапон, Журн. физ. хим., **20**, 1209, 1946.
2. O. Klein u. E. Lange, Z. Elektroch., **43**, 570, 1937.
3. A. Frumkin, J. Chem. Phys., **7**, 552, 1939.
4. J. Bernal a. R. Fowler, J. Chem. Phys., **1**, 515, 1933.

К ВОПРОСУ ОБ АБСОЛЮТНОМ ЭЛЕКТРОДНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

(По поводу статьи Е. А. Каневского «К теории электродного потенциала. I»)

В. А. Плесков

В статье, напечатанной в этом журнале [1], Е. А. Каневский, разбирая вопрос об абсолютном потенциале, приписывает мне утверждение о тождественности понятия «электродный потенциал» и «скачок потенциала на границе металл/раствор»; при этом делается ссылка на мой обзор, опубликованный недавно в другом месте [2]. Необходимо указать, однако, что этот вывод основан, очевидно, на недоразумении, в чем не трудно убедиться при просмотре вышеназванного обзора. В нем определяются данные, знание которых необходимо для вычисления скачка потенциала металл/раствор и указывается на то, что изменение этого скачка определяет изменение электродного потенциала данного электрода при замене растворителя, но нигде не говорится о тождественности этого скачка и понятия «электродный потенциал».

Что же касается существа работы Каневского, то мы считаем необходимым указать на следующее. Согласно определению Каневского абсолютный электродный потенциал любого электрода равен

$$\varepsilon_a = {}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{m\chi_0^w}{w}. \qquad (10)_1$$

или

$$\varepsilon_a = {}_l\varphi_m - \frac{\mu_m^w}{w} \qquad (10)_2$$

(мы сохраняем обозначения и нумерацию уравнений автора). Но очевидно, что так определенный «абсолютный» потенциал является, в действительности, столь же относительным, как и даваемый любой другой относительной шкалой потенциалов, так как уравнение $(10)_2$ может быть получено лишь при допущении того, что в общем уравнении для электродного потенциала

$$\varepsilon = {}_l\varphi_m - \frac{\mu_m^w}{w} + \text{const} \qquad (5)$$

постоянная равна 0.

Каневским показано, далее, что для вычисления ε_a, в отличие от ${}_l\varphi_m$, достаточно было бы знания лишь химической энергии сольватации иона или, что то же самое, скачка потенциала на границе раствор/вакуум, ${}_l\varphi_0$. Но этот вывод не вносит ничего нового в наши представления об электродном потенциале. Действительно, еще Фрумкиным был указано [3] на то, что доступная определению на опыте контактная разность потенциалов между металлом и раствором складывается из трех скачков потенциала — ${}_m\varphi_0$, ${}_l\varphi_m$ и ${}_l\varphi_0$. Поскольку в уравнении $(10)_1$ содержится, помимо доступной определению работы выхода электрона, сумма двух из этих скачков потенциала (${}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0$), совершенно естественно, что для вычисления ε_a нехватает знания лишь третьего скачка, ${}_l\varphi_0$. Но это упрощение лишь кажущееся, ибо согласно определению ε_a содержит, в качестве слагаемого, химический потенциал электрона в металле — величину столь же недоступную нахождению на опыте или путем термодинамического расчета, как и отдельный скачок потенциала. Вообще же нам кажется не лишним еще раз подчеркнуть, что упомянутое выше соотношение между контактной разностью потенциалов и отдельными скачками потенциала совершенно ясно определяет, что может дать здесь термодинамика. С этой точки зрения введение понятия об абсолютном потенциале, определяемом уравнением $(10)_1$, вряд ли имеет какие-либо преимущества.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
27.III.1948

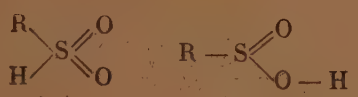
ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Каневский, ЖФХ, **22**, 1397, 1948.
2. В. Плесков, Усп. химии, **16**, 254, 1947.
3. A. Frumkin, J. Chem. Phys., **7**, 552, 1939.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СУЛЬФИНОВЫХ КИСЛОТ

Е. Н. Гурьянова и Я. К. Сыркин

Вопрос о структуре сульфиновых кислот RSO_2H, а также о структуре сернистой кислоты поднимался в литературе неоднократно, однако однозначного решения вопроса о валентности серы в этих соединениях нет. Для сернистой кислоты возможны структуры $O=S(OH)_2$ и $O(=O)S(OH)H$. Соответственно для сульфиновых кислот возможны структуры* I и II:



I II

Еще Д. И. Менделеев [2] высказал предположение о возможной неодинаковости двух атомов водорода в сернистой кислоте, из которых один связан с серой, а другой с атомом кислорода.

Попытки экспериментально доказать наличие двух таутомерных форм сернистой кислоты делались неоднократно. Например, пытались выделить две формы двойной соли $KNaSO_3$. Растворы сернистой кислоты [3] и алкилсульфинатов [4] исследовались методом спектров комбинационного рассеяния. В спектрах алкилсульфинатов $R \cdot SO_2Na$ была найдена частота 1170 см$^{-1}$, характерная для группы $>S(=O)_2$, и на этом основании было высказано предположение о том, что R и Na присоединены непосредственно к сере, но, ввиду того что съемка спектров проводилась в водных растворах, алкилсульфинаты были сильно диссоциированы и эта частота могла относиться также к иону $R-S(=O)_2O^-$.

---

* Во всех структурных формулах в данной работе мы приводим только основное валентное состояние молекулы, не упоминая о возможных резонансных структурах. Однако во всех случаях мы предполагаем наличие также резонансных структур, главным образом, как это было показано ранее, для соединений с четырехвалентным атомом серы, — трехвалентного положительно заряженного состояния $>\overset{+}{S}-$, а для соединений шестивалентной серы — дважды положительно заряженного четырехвалентного состояния $>\overset{++}{S}<$ с тетраэдрической гибридизацией.

Следует указать на большое различие в обеих константах диссоциации этой кислоты. В то время как, например, в серной кислоте первая и вторая константы диссоциации отличаются лишь на один порядок $3 \cdot 10^{-1}$ и $3 \cdot 10^{-2}$ соответственно, в сернистой кислоте первая константа диссоциации равна приблизительно $2 \cdot 10^{-2}$, т. е. близка к константе диссоциации серной кислоты, а вторая константа диссоциации равна $1 \cdot 10^{-7}$, т. е. близка к первой константе диссоциации сероводорода ($K_{(H_2S)} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$).

Что касается структуры сульфиновых кислот, то число работ, посвященных этому вопросу, невелико и все они носят чисто химический характер, т. е. на основании продуктов, полученных при тех или иных реакциях, делается предположение о структуре исходной сульфиновой кислоты. Сульфиновые кислоты реагируют как в I, так и во II форме. Так, например, при алкилировании сульфиновых кислот галоидоалкилами получаются не эфиры сульфиновых кислот, а сульфоны, в то же время, например, *n*-толуолсульфиновая кислота с диазометаном дает эфир сульфиновой кислоты, а не сульфон. Поэтому делается предположение о таутомерном превращении сульфиновых кислот в растворе.

Вообще следует указать, что реагирование в одной форме отнюдь не служит доказательством того, что именно эта форма является устойчивой, характерной для данного соединения. Хорошо известно, например, что кинетика хлорирования ацетона определяется наличной энольной формой, хотя подавляющая часть молекул ацетона существует в кето-форме. В этом смысле химические данные являются недостаточным критерием для установления структуры.

В данной работе была сделана попытка решения вопроса о структуре сульфиновых кислот методом измерения дипольных моментов и исследования колебательных спектров.

Дипольные моменты сульфиновых кислот измерялись в бензольных и диоксановых растворах в приборе, описанном в предыдущих работах [5].

Результаты измерений диэлектрических постоянных (ε) и плотностей d растворов различных концентраций C приведены в табл. 1 и 2. Концентрация C выражена в молярных процентах. Экстраполяция величин молярной поляризации к нулевой концентрации P_∞ проводилась по методу Хедестранда [6].

Величины дипольных моментов сульфиновых кислот, вычисленные по формуле $\mu = 0{,}0127 \sqrt{(P_\infty - P_E)T} \cdot 10^{-18}$, приведены в табл. 3. P_E — электронная поляризация молекул — принималась равной молярной рефракции для D линии натрия. Этот факт частично оправдывал пренебрежение величиной атомной поляризации.

Рефракция для бензолсульфиновой и *n*-толуолсульфиновой кислот определена нами на рефрактометре типа Пульфриха, снабженного специальной кюветой для летучих растворителей. Измерялись коэффициенты преломления растворов кислот в диоксане для различных концентраций и для различных длин волн (5896; 5790; 5460 и 4358 Å) и путем экстраполяции определялась величина молярной рефракции для бесконечной длины волны $R_{\nu=0}$.

Результаты измерений и экстраполяции приведены в табл. 4, где C — концентрация раствора в молярных процентах, n_ν — коэффициент преломления для соответствующей частоты света ν, R — молярная рефракция для частоты ν. Значение плотностей растворов, необходимых для вычисления рефракции, были взяты из соответствующих опытов по измерению дипольных моментов. Электронная поляризация остальных сульфиновых кислот вычислялась по аддитивной схеме с учетом экспериментально найденной величины поляризации группы $C_6H_5 \cdot SO_2H$.

Таблица 1

Измерения в диоксане при 25°

Бензолсульфиновая кислота

C	ε	d
0	2,2074	1,02632
0,130	2,2344	1,02681
0,263	2,2615	1,02733
0,425	2,2941	1,02795
0,573	2,3258	1,02858
0,729	2,3581	1,02917

$P_\infty = 330,36$

n-Толуолсульфиновая кислота

C	ε	d
0	2,2010	1,02632
0,105	2,2264	1,02667
0,209	2,2511	1,02703
0,324	2,2789	1,02741
0,413	2,3005	1,02773
0,514	2,3245	1,02806

$P_\infty = 386,04$

α-Нафталинсульфиновая кислота

C	ε	d
0	2,2166	1,02830
0,062	2,2292	1,02863
0,158	2,2509	1,02916
0,320	2,2862	1,02997
0,431	2,3110	1,03060
0,534	2,3338	1,03110

$P_\infty = 356,87$

β-Нафталинсульфиновая кислота

C	ε	d
0	2,2166	1,02825
0,035	2,2223	1,02844
0,107	2,2406	1,02891
0,218	2,2669	1,02949
0,352	2,2979	1,03028
0,523	2,3372	1,03128

$P_\infty = 374,12$

n-Хлорбензолсульфиновая кислота

C	ε	d
0	2,2043	1,02630
0,059	2,2142	1,02670
0,135	2,2256	1,02724
0,193	2,2354	1,02758
0,243	2,2435	1,02789
0,365	2,2623	1,02866

$P_\infty = 265,81$

m-Нитробензолсульфиновая кислота

C	ε	d
0	2,2050	1,02629
0,095	2,2297	1,02696
0,192	2,2543	1,02771
0,309	2,2849	1,02856
0,405	2,3104	1,02927
0,517	2,3401	1,03005

$P_\infty = 413,74$

o-Фенетолсульфиновая кислота

C	ε	d
0	2,2058	1,02626
0,075	2,2268	1,02660
0,181	2,2561	1,02708
0,282	2,2848	1,02751
0,375	2,3113	1,02795
0,519	2,3513	1,02857

$P_\infty = 448,16$

n-Толуолсульфиновая кислота (40°)

C	ε	d
0	2,1796	1,00964
0,099	2,2020	1,00999
0,207	2,2063	1,01035
0,284	2,2445	1,01067
0,393	2,2686	1,01110
0,485	2,2891	1,01143
0,564	2,3078	1,01170

$P_\infty = 375,63$

Таблица 2

Измерения в бензоле

Бензолсульфиновая кислота (25°)

C	ε	d
0	2,2714	0,87263
0,046	2,2776	0,87292
0,162	2,2902	0,87357
0,282	2,3058	0,87432
0,391	2,3196	0,87493
0,560	2,3389	0,87595

$P_\infty = 220,18$

n-Толуолсульфиновая кислота (25°)

C	ε	d
0	2,2714	0,87251
0,038	2,2777	0,87270
0,073	2,2831	0,87286
0,118	2,2898	0,87309

$P_\infty = 270,71$

n-Толуолсульфиновая кислота (40°)

C	ε	d
0	2,2386	0,85654
0,035	2,2460	0,85675
0,076	2,2550	0,85702
0,108	2,2625	0,85728
0,153	2,2710	0,85749

$P_\infty = 356,72$

o-Толуолсульфиновая кислота (25°)

C	ε	d
0	2,2714	0,87180
0,060	2,2769	0,87220
0,116	2,2844	0,87255
0,187	2,2936	0,87302
0,281	2,3064	0,87365
0,379	2,3187	0,87428
0,505	2,3362	0,87503
0,645	2,3536	0,87594

$P_\infty = 226,97$

o-Фенетолсульфиновая кислота (25°)

C	ε	d
0	2,2714	0,87258
0,031	2,2796	0,87284
0,092	2,2923	0,87329
0,191	2,3123	0,87399
0,244	2,3212	0,87428

$P_\infty = 377,67$

n-Хлорбензолсульфиновая кислота (25°)

C	ε	d
0	2,2714	0,87245
0,052	2,2754	0,87290
0,113	2,2796	0,87337
0,172	2,2838	0,87386
0,236	2,2883	0,87441

$P_\infty = 140,32$

Для выяснения вопроса об ассоциации сульфиновых кислот в бензоле и диоксане было проведено криоскопическое определение молекулярных весов некоторых кислот в этих растворителях. Измерения показали, что в диоксане кислоты мономерны; так, например, молекулярный вес *n*-толуолсульфиновой кислоты по криоскопическому определению в диоксане оказался равным 157,0 вместо 156,13 по формуле, *n*-хлорбензолсульфиновой 176,1 вместо 176,5 по формуле. В бензоле сульфиновые кислоты сильно ассоциированы и молекулярные веса, определенные криоскопическим методом, приблизительно в 2 раза

Таблица 3

В диоксане при 25°

Кислота	Формула	P_∞	P_E	$\mu \cdot 10^{18}$
Бензолсульфиновая	$C_6H_5SO_2H$	330,36	37,55	3,76
n-Толуолсульфиновая	*n*-$CH_3C_6H_4SO_2H$	386,04	43,26	4,07
α-Нафталинсульфиновая	α-$C_{10}H_7SO_2H$	356,87	46,55	3,88
β-Нафталинсульфиновая	β-$C_{10}H_7SO_2H$	374,12	46,55	3,98
n-Хлорбензолсульфиновая	*n*-$ClC_6H_4SO_2H$	256,81	42,42	3,29
m-Нитробензолсульфиновая	*m*-$NO_2C_6H_4SO_2H$	413,74	44,09	4,23
o-Фенетолсульфиновая	*o*-$C_2H_5OC_6H_4SO_2H$	448,16	48,43	4,40

В бензоле при 25°

Кислота	P_∞	P_E	$\mu \cdot 10^{18}$
Бензолсульфиновая	220,18	37,55	2,97
n-Толуолсульфиновая	270,71	43,26	3,32
o-Толуолсульфиновая	226,97	38,32	3,02
n-Хлорбензолсульфиновая	140,32	42,42	2,18
o-Фенетолсульфиновая	377,67	48,43	3,99

В диоксане при 40°

Кислота	P_∞	P_E	$\mu \cdot 10^{18}$
n-Толуолсульфиновая	375,63	43,26	4,09

В бензоле при 40°

Кислота	P_∞	P_E	$\mu \cdot 10^{18}$
n-Толуолсульфиновая	356,42	43,26	3,98
Бензолсульфиновая	243,95	37,55	3,23

больше, чем по формуле. Так, для *o*-толуолсульфиновой кислоты получаются величины 410—415 вместо 156,13 по формуле, а для *n*-хлорбензолсульфиновой 330 вместо 176,5 по формуле. Следовательно, дипольные моменты сульфиновых кислот, измеренные в бензоле, характеризуют полярности ассоциатов и не могут быть использованы для характеристики полярности отдельных молекул. Ассоциация кислот в бензоле также обнаруживается по виду кривых $\varepsilon - C$. Диэлектрическая постоянная растворов кислот в бензоле не зависит линейно от концентрации. Сопоставляя величины дипольных моментов, измеренных в диоксане и бензоле (табл. 3), можно видеть, что дипольные моменты в бензоле значительно ниже дипольных моментов в диоксане, причем это снижение значительно больше, чем обычно дает диоксановый эффект.

Повышение температуры с 25 до 40° не влияет на величину дипольных моментов сульфиновых кислот в диоксане (4,07 D при 25° и 4,09 D при 40° для n-толуолсульфиновой кислоты в диоксане), в то время как в бензоле дипольные моменты растут с температурой (3,32 D при 25° и 3,98 D при 40° для n-толуолсульфиновой кислоты; 2,97 D при 25° и 3,23 D при 40° для бензолсульфиновой кислоты), приближаясь к значениям дипольных моментов в диоксане. Повидимому, мономерные молекулы более полярны и имеют больший момент, чем ассоциированные. Это указывает на то, что при ассоциации полярные группы располагаются так, что результирующий вектор момента уменьшен (например, как в димере уксусной кислоты). Повышение температуры усиливает диссоциацию и увеличивает процент мономерных молекул. С этим связано увеличение момента.

Полярность группы — SO_2H, как видно из данных табл. 3, довольно велика. Без учета диоксанового эффекта она равна 3,76 D у бензолсульфиновой кислоты, 3,88 D у α-нафталинсульфиновой кислоты и 3,98 D у β-нафталинсульфиновой кислоты. Сульфиновые кислоты с алифатическими радикалами — соединения крайне нестойкие, поэтому не удается определить увеличение дипольного момента ароматических сульфиновых кислот за счет резонанса сульфиновой группы с ароматическим радикалом. Сульфиновая группа — SO_2H — группа не регулярная. Если сера связана непосредственно с водородом, т. е. окружена четырьмя атомами, то конфигурация тетраэдрическая. Если водород связан с кислородом, то сера окружена тремя атомами и находится в вершине тригональной пирамиды. В том и

Таблица 4

Рефракция бензолсульфиновой кислоты в диоксане (25°)

c	n_{Na}	$n_{Hg\ ж}$	$n_{Hg\ зел.}$	$n_{Hg\ с\text{-}ф}$
0	1,42055	1,42135	1,42260	1,42987
0,932	1,42266	1,42336	1,42471	1,43221
1,760	1,42468	1,42538	1,42671	1,43437
2,498	1,42639	1,42698	1,42851	1,43613
3,250	1,42800	1,42880	1,43021	1,43801
R	37,55	37,60	37,88	38,82

$$R_{\nu=0} = 36,13$$

Рефракция n-толуолсульфиновой кислоты в диоксане (25°)

c	n_{Na}	$n_{Hg\ ж}$	$n_{Hg\ зел.}$	$n_{Hg\ с\text{-}ф}$
0	1,42065	1,42125	1,42270	1,42996
0,542	1,42206	1,42286	1,42421	1,43154
0,961	1,42306	1,42366	1,42500	1,43261
1,295	1,42408	1,42467	1,42261	1,43368
1,921	1,42558	1,42628	1,42791	1,43535
R	43,26	43,31	43,63	44,76

$$R_{\nu=0} = 41,53$$

другом случае суммарный дипольный момент этой группы составляет угол с осью ароматического кольца приблизительно в 60—70°.

Свободное вращение такой группы, вероятно, сильно заторможено из-за близости атомов кислорода сульфиновой группы к атомам водорода ароматического кольца, как это было показано в предыдущих работах [7] для органических сульфохлоридов и сульфамидов.

Отсутствие данных о величине диоксанового эффекта сульфиновой группы (из-за ассоциации сульфиновых кислот в бензоле), невозможность оценки величины дипольного момента, привносимого резонансом этой группы с ароматическим радикалом (из-за нестойкости алифатических сульфиновых кислот), трудности, связанные с наличием нескольких способов расположения сульфиновой группы в пространстве по отношению к плоскости ароматического кольца, — все это вместе взятое является препятствием для однозначного решения вопроса о конфигурации сульфиновых кислот по величине дипольного момента. Кроме того, возможно, что в растворах существует равновесная смесь обеих форм сульфиновой кислоты. Однако для приблизительной оценки нами были сделаны расчеты величин дипольных моментов для I и II конфигураций по векторным суммам отдельных связей для некоторых сульфиновых кислот.

Для расчета были взяты следующие величины дипольных моментов отдельных связей: $Ph \rightarrow S = 1{,}36\ D$; $Ph \rightarrow Cl = 1{,}55\ D$; $Ph \leftarrow CH_3 = 0{,}4\ D$; $O \leftarrow H = 1{,}5\ D$; $S \leftarrow H = 0{,}67\ D$.

Что касается момента связи S = O, то он очень сильно меняется от соединения к соединению, в зависимости от валентности атома серы, с которым соединен атом кислорода. Однако момент этой группы удовлетворительно сохраняется в пределах данного класса соединений. Так, в SO_2 момент связи S=O близок к 1,6 D (угол O — S — O 120°), момент связи S=O в различных сульфонах довольно постоянен и равен 2,1—2,2 D (тетраэдрическая конфигурация сульфонов, момент группы $>S\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}$ — 3,64 D).

Момент связи S=O в различных сульфоксидах также довольно постоянен и равен 3,0 D (при пирамидальной структуре сульфоксидов угол S→O с вектором $R_2 \rightarrow S$ равен 120°). Момент связи S — O в группировке $-S\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\!\diagdown O-H\end{smallmatrix}$ оценивался нами в 1,5 D, причем — это максимальная величина; по всей вероятности момент ординарной σ-связи S — O значительно меньше. В таком случае момент всей структуры будет еще меньше. Кроме того, при расчете II конфигурации принимается, что атомы $-S\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\!\diagdown O-H\end{smallmatrix}$ расположены в одной плоскости. Это наиболее выгодное расположение с минимальным расстоянием между атомами водорода и кислорода.

Используя приведенные величины моментов отдельных связей, мы вычислили дипольные моменты бензолсульфиновой, *n*-толуолсульфиновой и *n*-хлорбензолсульфиновой кислот для тетраэдрической конфигурации с шестивалентной серой и со связью S — H (I), а также для пирамидальной конфигурации с четырехвалентной серой и со связью S — O — H (II).

Для бензолсульфиновой кислоты векторная сумма I конфигурации равна 4,7 D, для II конфигурации—2,2 D. Экспериментально найденный дипольный момент равен 3,76 D. Для *n*-толуолсульфиновой кис-

лоты I конфигурация дает 5,09 *D*, II—2,6 *D*. Экспериментально найденная величина 4,07 *D*.

Для *n*-хлорбензолсульфиновой кислоты векторная сумма I структуры равна 3,97 *D*, II—1,24 *D*. Экспериментальная величина дипольного момента 3,29 *D*.

Измеренные дипольные моменты ближе к векторной сумме I структуры. Таким образом, величины дипольных моментов не дают однозначного ответа на вопрос о структуре сульфиновых кислот, однако довольно основательно указывают на наличие в растворе структуры с шестивалентной серой и со связью S—H.

Казалось естественным исследовать наличие S—H-связи в сульфиновых кислотах оптическими методами. Частота колебания S—H-связи является характеристической частотой. Она многократно исследовалась методом комбинационного рассеяния в различных меркаптанах [8] и оказалась равной в среднем 2570 см$^{-1}$.

Спектры комбинационного рассеяния сульфиновых кислот снимались в 10—15%-ных растворах в диоксане, ацетоне и в 5—7%-ных растворах в четыреххлористом углероде и в воде. Возбуждающей линией была *e*-линия ртути 22938 см$^{-1}$.

Съемке подвергались следующие сульфиновые кислоты: бензолсульфиновая, *n*-толуолсульфиновая и *n*-хлорбензолсульфиновая.

Во всех спектрах была обнаружена линия 2550—2560 см$^{-1}$. Она немного снижена по сравнению с S—H-частотой в меркаптанах. Это вполне понятно, так как характер связи S—H в сульфиновых кислотах отличен от S—H-связи в меркаптанах.

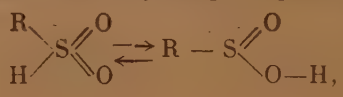
Интенсивность наблюдаемой S—H-линии в спектрах сульфиновых кислот довольно мала, поэтому казалось не вполне обоснованным делать окончательный вывод о структуре сульфиновых кислот на наличии этой малоинтенсивной линии. Для подтверждения наличия частоты колебания в 2550 см$^{-1}$ было предпринято исследование сульфиновых кислот с помощью инфракрасных спектров. Ввиду довольно большой полярности S—H-связи ее колебание может проявиться более интенсивно в инфракрасных спектрах, чем в спектрах комбинационного рассеяния.

Были сняты инфракрасные спектры твердых бензолсульфиновой, *n*-толуолсульфиновой, *o*-толуолсульфиновой, α-нафталинсульфиновой, *o*-фенетолсульфиновой и *n*-хлорбензолсульфиновой кислот. Кривые спектров поглощения в инфракрасной области от 2,5 до 4,5 μ исследуемых сульфиновых кислот приведены на рис. 1, 2 и 3.

Из рисунков видно, что все сульфиновые кислоты имеют минимумы на кривых $\left(\frac{J}{J_0} 100 - \mu\right)$ в области 3,9 — 4,0 μ. Это соответствует максимуму поглощения в области 2500—2560 см$^{-1}$. Имевшийся в нашем распоряжении инфракрасный спектрометр не давал возможности определить положение максимума с точностью, большей чем ± 0,1 μ, поэтому более правильно брать частоту колебания S—H-связи в сульфиновых кислотах из спектров комбинационного рассеяния. Четкая, интенсивная полоса поглощения в области 2500—2560 см$^{-1}$ в инфракрасных спектрах сульфиновых кислот подтверждает данные по спектрам комбинационного рассеяния о наличии связи S—H в сульфиновых кислотах и однозначно отвечает на вопрос об их структуре.

В твердом состоянии сульфиновые кислоты имеют структуру с шестивалентной серой. В молекуле есть связь S—H.

В растворе не исключено таутомерное равновесие



Поэтому возможно, что дипольные моменты сульфиновых кислот имеют промежуточное значение между дипольными моментами, вычисленными по векторной сумме для этих структур. Вполне также возможно, что интенсивность линии S—H в спектрах комбинационного рассеяния

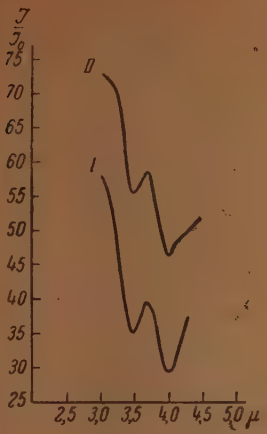


Рис. 1. *I* — бензолсульфиновая, *II* — *n*-хлорбензолсульфиновая кислота

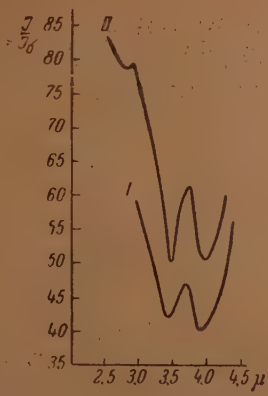


Рис. 2. *I*—*n*-толуолсульфиновая, *II*—*o*-толуолсульфиновая кислота

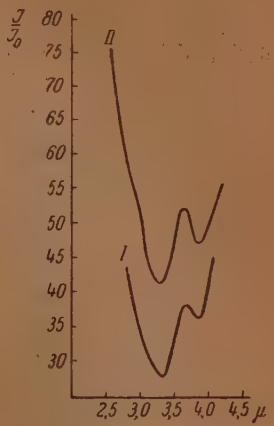


Рис. 3. *I* — *o*-фенетолсульфиновая, *II*—α-нафталинсульфиновая кислота

мала вследствие наличия обеих форм. Поскольку установлено, что в сульфиновых кислотах есть связь S—H и что в бензоле эти соединения ассоциированы, можно предположить существование димеров типа

Синтезы и очистка веществ

Все сульфиновые кислоты, исследованные в этой работе, синтезировались нами по методу Гаттермана [9] (за исключениет *m*-нитробензолсульфиновой кислоты), тщательно очищались путем многократной перекристаллизации из воды, высушивались в течение 1,5—2 суток в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием и имели следующие константы:

Бензолсульфиновая кислота, т. пл. 81° . . . . . исправл.
n-Толуолсульфиновая кислота, т. пл. 86° . . . . . »
o-Толуолсульфиновая кислота, т. пл. 80° . . . . . »
n-Хлорбензолсульфиновая кислота. т. пл. 94° . . . »
α-Нафталинсульфиновая кислота, т. пл. 102° . . . »
β-Нафталинсульфиновая кислота, т. пл. 104° . . . »
o-Фенетолсульфиновая кислота, т. пл. 92° . . . . »

m-Нитробензолсульфиновая кислота синтезирована по методу Лимприхта [10] путем восстановления соответствующего сульфохлорида, дважды перекристаллизована из воды, т. пл. 97° (исправл.).

Сульфиновые кислоты являются соединениями весьма нестойкими, они легко разлагаются при сохранении их в сухом состоянии, поэтому вопросу чистоты употребляемых препаратов уделялось особое внимание.

Метод получения сульфиновых кислот путем осаждения их минеральными кислотами из водного раствора соответствующих натриевых солей и многократная перекристаллизация из воды гарантировали чистоту продукта в отношении различных органических и минеральных примесей.

Полнота высушивания кислот контролировалась титрованием образца едкой щелочью. Было установлено, что сушка в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$ в течение 1,5—2 суток вполне достаточна для получения сухого продукта. Дальнейшее сохранение препарата в эксикаторе приводило к тому, что образец разлагался.

Применение более сильных водоотнимающих средств вместо хлористого кальция также нецелесообразно. Кроме того, для каждого опыта готовилась новая порция сульфиновой кислоты.

Растворители, употребляемые в работе, подвергались тщательной очистке.

Бензол, применяемый для измерения дипольных моментов, очищался по методике, описанной ранее [5], имел температуру замерзания 5,5° и сохранялся в запаянных ампулах емкостью 47 см³.

Диоксан подвергался тщательной очистке от всех примесей, затем кипятился 10 час. с металлическим натрием, перегонялся над металлическим натрием, и фракция с температурой замерзания 11,8° вымораживалась. Препарат сохранялся в запаянных ампулах. Вся работа по очистке диоксана (кипячение, перегонка, вымораживание) проводилась в атмосфере сухого азота; стеклянные ампулы для диоксана, предварительно прокаленные, остывали также в атмосфере сухого азота.

Растворители—бензол, диоксан, четыреххлористый углерод и вода, применяемые для съемки спектров комбинационного рассеяния, кроме обычной очистки, подвергались перегонке в вакууме в запаянном сосуде.

Выражаем благодарность Н. А. Клаузен за съемку инфракрасных спектров.

Выводы

1. Измерены дипольные моменты бензолсульфиновой, *n*-толуолсульфиновой, α-нафталинсульфиновой, β-нафталинсульфиновой, *n*-хлорбензолсульфиновой, *m*-нитробензолсульфиновой и *o*-фенетолсульфиновой кислот в диоксане и бензолсульфиновой, *n*-толуолсульфиновой, *o*-толуолсульфиновой, *n*-хлорбензолсульфиновой и *o*-фенетолсульфиновой в бензоле.

Показано, что сульфиновые кислоты в бензоле сильно ассоциированы.

2. Сняты спектры комбинационного рассеяния некоторых сульфиновых кислот в различных растворителях и показано наличие линии 2560 ± 5 см$^{-1}$, характерной для S—H-связи.

3. Сняты инфракрасные спектры твердых бензолсульфиновой, *n*-толуолсульфиновой, *o*-толуолсульфиновой, α-нафталинсульфиновой, *o*-фенетолсульфиновой и *n*-хлорбензолсульфиновой кислот.

Во всех спектрах найден максимум поглощения в области 3,9—4,0 μ, характерный для связи S—H.

4. На основании экспериментального материала сделаны выводы о структуре сульфиновых кислот.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
28. V. 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурьянова, Журн. физ. хим., 17, 65, 1943.
2. Менделеев, Основы химии, II т., стр. 384, изд. 1928 г.
3. Hibben, The Ramaneffect, its chemical application, 1939, p. 365.
4. Houlton a. Tartar, J. Amer. Chem. Soc., 60, 544, 1938.
5. Васильев, Методика и результаты измерения дипольных моментов, Диссертация, Инст. им. Карпова, Москва, 1943.
6. Hödestrand, Z. phys. Chem., (B) 2, 429, 1929.
7. Гурьянова, Журн. физ. хим., 21, 411, 1947; 21, 633, 1947.
8. Kohlrausch, Ramanspektren, стр. 211, 1943
9. Gatterman, Ber., 32, 1140
10. Limpricht. Ber., 25, 75, 3477

ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

А. Е. Глауберман

Основным положением теорий поверхностного натяжения металлов, принадлежащих Гогейту и Котари [1], Брегеру и Жуховицкому [2] и Самойловичу [3] является утверждение, что кинетическая энергия электронов металла играет основную и определяющую роль в величине поверхностного натяжения. С этим утверждением нельзя согласиться. В действительности, как было сформулировано Я. И. Френкелем [4] еще в 1917 г., определяющая роль принадлежит избыточной потенциальной энергии поверхностных частиц, возникающей вследствие недостатка в соседях у последних, в то время как роль некулоновских сил сводится к внесению отрицательной поправки к поверхностному натяжению, аналогичной поправке, вносимой так называемыми силами отталкивания в гетерополярных кристаллах.

Цель настоящей работы состоит в построении теории поверхностного натяжения металлов, являющейся развитием элементарной теории Френкеля на основе статистической модели металла, учитывающей кристаллическую структуру и дающей возможность оценить вклад некулоновских сил в величину поверхностного натяжения металла.

Электрический потенциал металла

Рассмотрим модель металла, в которой положительно заряженные ионы занимают места в узлах кристаллической решетки, а остальное пространство заполнено электронной «жидкостью» с плотностью заряда $\rho^- = \rho^-(x, y, z)$. Пусть металл занимает половину пространства и над граничной плоскостью, представляющей собой плоскость, делящую бесконечный металл (т. е. металл, занимающий все пространство) на две нейтральные части, предположим существование электронного «облака» из электронов, преодолевших потенциальный барьер на границе.

Для описания электронной жидкости металла мы будем исходить из уравнения Томаса — Ферми — Дирака в форме, данной Иенсеном [5]:

$$n^{2/3} - \frac{4}{5}\frac{\varkappa_A}{\varkappa_F} n^{1/3} = \frac{3e}{5\varkappa_F}\varphi - \mu, \qquad (1)$$

где n — плотность электронной жидкости, а φ — потенциал положительных ионов и электронов. Величина μ с точностью до постоянного множителя представляет собой химический потенциал электронной жидкости, а $\varkappa_F$ и $\varkappa_A$ — постоянные, значения которых задаются формулами

$$\varkappa_F = e^2 a_H \pi^2 \frac{6}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \quad \text{и} \quad \varkappa_A = e\frac{3}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3},$$

где $a_H = \dfrac{h}{4\pi^2 me^2}$, e и m — заряд и масса электрона.

В уравнении (1) первый член левой части соответствует кинетической энергии электронов, а второй член появляется благодаря учету поправки к потенциальной энергии взаимодействия электронов, учитывающей эффекты самовоздействия электронов и их перестановки, т. е. этот член соответствует так называемой обменной энергии.

Во внешней по отношению к полубесконечной решетке металла области потенциал φ должен быть решением уравнения Пуассона

$$\nabla^2\varphi = 4\pi\rho^-, \tag{2}$$

где ρ^- — плотность отрицательного электрического заряда над граничной поверхностью, т. е.

$$\nabla^2\varphi = 4\pi e n. \tag{3}$$

Решая уравнения (1) относительно $n^{1/3}$, получим

$$n^{1/3} = \frac{2\varkappa_A}{5\varkappa_F} + \sqrt{\left(\frac{2\varkappa_A}{5\varkappa_F}\right)^2 \frac{3e}{5\varkappa_F}\varphi - \mu}, \tag{4}$$

где выбор знака плюс перед радикалом обеспечивает положительные значения для плотности электронной жидкости при любых значениях φ. Вводя обозначения $a = \frac{2\varkappa_A}{5\varkappa_F}$ и $b = \frac{3e}{5\varkappa_F}$, получим из (3) уравнение

$$\nabla^2\varphi = 4\pi e\left[(a^2 + b\varphi - \mu)^{1/2} + a\right]^3$$

или, вводя функцию $\varphi' = a^2 + b\varphi - \mu$, получим

$$\nabla^2\varphi' = c_1 + c_2\varphi'^{1/2} + c_3\varphi' + c_4\varphi'^{3/2}, \tag{5}$$

где $c_1 = 4\pi bea^3$, $c_2 = 12\pi bea^2$, $c_3 = 12\pi bea$ и $c_4 = 4\pi be$. Сохраняя физическую картину металла, в которой ионы являются дискретными зарядами, находящимися в узлах кристаллической решетки, мы можны рассматривать функцию φ' как функцию трех переменных x, y, z. При таком рассмотрении точное решение уравнения (5) представляет непреодолимые трудности. Однако в приближении, достаточном для целей, поставленных в настоящей работе, можно получить решение, произведя линеаризацию уравнения (5). Правая часть (5) преобразуется при этом следующим образом

$$c_2\varphi'^{1/2} + c_3\varphi' + c_4\varphi'^{3/2} = c_3\varphi' + \lambda''\varphi', \tag{6}$$

причем постоянную линеаризации λ'' мы определим из условия

$$\int (c_2\varphi'^{1/2} + c_4\varphi'^{3/2})\,d\tau = \lambda''\int \varphi'\,d\tau, \tag{7}$$

где τ — объем элементарной ячейки металла. Уравнение (5) принимает в этом случае вид

$$\nabla^2\varphi' = c_1 + \lambda'\varphi', \tag{8}$$

где $\lambda' = c_3 + \lambda''$.

Уравнение (8) соответствует внешнему по отношению к металлу пространству. Решение уравнения (8) не представляет трудности, и для внешней области ($z > 0$) получим

$$\varphi_a = \sum D_{\alpha\beta\gamma}\, e^{-\sqrt{\lambda'+\alpha^2+\beta^2}\, z} \cos\alpha x \cos\beta y + \left(\mu' - \frac{\chi}{\lambda'}\right), \tag{9}$$

где $\mu' = \frac{\mu - a}{b}$ и $\chi = \frac{c_1}{b}$, а $\alpha = \frac{\pi l}{d}$, $\beta = \frac{\pi m}{d}$ и $\gamma = \frac{\pi n}{d}$, где d—половина постоянной решетки металла.

Для области, занятой металлом ($z < 0$), уравнение для φ' будет иметь вид

$$\nabla^2 \varphi' = -4\pi b \rho^+ + c_1 + \lambda' \varphi', \tag{10}$$

где через ρ^+ обозначена плотность распределения положительного заряда ионов. Если мы представим ρ^+ при помощи тройного ряда Фурье, то для потенциала в области, занятой металлом, получим:

$$\varphi_i = \sum_{\alpha, \beta} \left[L_{\alpha\beta\gamma} e^{\sqrt{\lambda' + \alpha^2 + \beta^2}\, z} + \sum_{\gamma} \frac{4\pi \rho_{\alpha\beta\gamma}}{\lambda' + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \cos\gamma \left(z + \frac{3}{2} d\right) \right] \cdot$$
$$\cdot \cos\alpha x \cos\beta y + \left(\mu' - \frac{\chi}{\lambda'}\right), \tag{11}$$

где $\rho_{\alpha\beta\gamma}$ — коэффициент разложения плотности ρ^+ в ряд Фурье. Сшивая полученные решения φ_a и φ_i на границе, требуя непрерывности потенциала и его первой производной по z (система координат выбрана так, что ось z перпендикулярна поверхности металла), получим для коэффициентов $L_{\alpha\beta\gamma}$ и $D_{\alpha\beta\gamma}$ выражения

$$L_{\alpha\beta\gamma} = -2\pi \left[\sum_{\substack{n \\ \text{четн.}}} \frac{(-1)^{\frac{n}{2}} \rho_{emn}}{\lambda' + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} - \sum_{\substack{n \\ \text{нечетн.}}} \frac{(-1)^{\frac{n+1}{2}} \rho_{emn}}{\lambda' + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \cdot \frac{\gamma}{\sqrt{\lambda' + \alpha^2 + \beta^2}} \right] \tag{12}$$

$$D_{\alpha\beta\gamma} = 2\pi \left[\sum_{\substack{n \\ \text{четн}}} \frac{(-1)^{\frac{n}{2}} \rho_{emn}}{\lambda' + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} + \sum_{\substack{n \\ \text{нечетн}}} \frac{(-1)^{\frac{n+1}{2}} \rho_{emn}}{\lambda' + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \cdot \frac{\gamma}{\sqrt{\lambda' + \alpha^2 + \beta^2}} \right].$$

Граничные условия для φ таковы, что при $z = +\infty$ $\varphi_a = 0$ и при $z = -\infty$ $\varphi_i = \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{4\pi \rho_{\alpha\beta\gamma}}{\lambda' + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \cos\alpha x \cos\beta y \cos\gamma \left(z + \frac{3}{2} d\right)$; следовательно, для их выполнения надо положить $\mu' - \frac{\chi}{\lambda'} = 0$, т. е. $\mu = a^2 + \frac{c_1}{\lambda'}$, или окончательно для химического потенциала ν (химический потенциал отличается от μ множителем $\frac{5\varkappa_F}{3e}$):

$$\nu = \frac{5\varkappa_F}{3e} \mu = \left(\frac{2\varkappa_A}{5\varkappa_F}\right)^2 \left(\frac{5\varkappa_F}{3e} + \frac{8\pi\varkappa_A e}{5\varkappa_F \lambda'}\right). \tag{13}$$

Условия нейтральности ячейки в глубине металла выполняются автоматически $\int (\lambda' \varphi - 4\pi\rho^+)\, d\tau = 0$.

Поверхностное натяжение металла при учете неэлектростатических сил

Для расчета поверхностного натяжения σ при принятой модели металла воспользуемся общим определением, сформулированным в

§ 1, т. е. определим поверхностное натяжение (при абсолютном нуле температуры) как избыточную энергию металла, обязанную своим происхождением наличию граничной поверхности. Следовательно,

$$\sigma = \frac{1}{S}\int\limits_{V'} (U - U^0)\, dV' + \frac{1}{S}\int\limits_{V''} U dV'', \tag{14}$$

где U — объемная плотность энергии при наличии поверхности, зависящая от расстояния от последней, а U^0 — плотность энергии на бесконечном расстоянии от границы, V' — объем области, занятой кристаллической решеткой металла, V'' — объем остального пространства (полупространство над граничной поверхностью), а S — площадь граничной поверхности. Пределы интегрирования во втором интеграле по $z\,(0, \tau)$, где τ характеризует границу протяженности электронного облака металла в направлении оси z, мы заменим пределами $(0, \infty)$, что приводит к незначительной ошибке, учет которой не ухудшил бы, а улучшил основания для качественных выводов из расчета. Если плотность энергии представить в виде суммы двух слагаемых

$$U = U_e + U_{FA}, \tag{15}$$

где U_e — плотность электростатической энергии, U_{FA} — плотность кинетической и обменной энергий электронов (включающая так называемую корреляционную энергию Вигнера [6]), то можно провести вычисление каждого слагаемого отдельно. Для σ_e, т. е. для части поверхностного натяжения, соответствующей кулоновским силам, получим

$$\sigma_e = \frac{1}{2S}\left\{\int\limits_{V'}\left[(\varphi_i^0 + \varphi_i')\,[\rho^+ - (\rho_{i0}^- + \Delta\rho_i^-)] - \varphi_i^0\,(\rho^+ - \rho_{i0}^-)\right] dV' + \right.$$
$$\left. + \int\limits_{V''} \varphi_a\, \Delta\rho_a^-\, dV''\right\} \tag{16}$$

если потенциал внутри металла φ_l представить в виде

$$\varphi_l = \varphi_i^0 + \varphi_i', \tag{16}$$

где φ_i^0 — потенциал на бесконечном расстоянии от границы, а φ_i' — дополнительный член, вызванный наличием поверхности, экспоненциально убывающий с расстоянием от последней. Ввиду соотношения

$$\rho^- = \frac{\lambda' \varphi}{4\pi} \tag{17}$$

аналогичное представление в виде суммы получается и для плотности заряда электронов $\rho_i^- = \rho_{i0}^- + \Delta\rho_i^-$.

После вычисления интегралов и суммирования рядов, получающихся при подстановке функций φ_i^0 и φ_i', получим

$$\sigma_e = \frac{e^2}{d^3} \cdot 0{,}00746. \tag{18}$$

Для вычисления части поверхностного натяжения, обусловленной неэлектростатическими силами, которую мы обозначим через $\Delta\sigma$, перепишем в обозначениях, принятых в настоящей работе, член, соот-

ветствующий корреляционной энергии Вигнера. В обозначениях Вигнера этот поправочный член имеет вид

$$\Delta U_A = \frac{0{,}58\, Ry}{r_s + 5{,}1},$$

где r_s определяется соотношением $\frac{4\pi}{3}(r_s a_H)^3 = \frac{V}{N}$, причем Ry—энергия ионизации для $\varkappa$, N — полное число электронов, а V — полный объем. Выражая Ry формулой

$$Ry = \frac{\varkappa_A \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}}{0{,}916\, a_H}, \text{ а } r_s = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{n^{-1/3}}{a_H},$$

где n — плотность электронов, получим в наших обозначениях

$$\Delta U_A = 0{,}63\, \varkappa_A \frac{n^{4/3}}{\alpha n^{1/3} + 1}, \tag{19}$$

где $\alpha = \frac{5{,}1\, a_H}{(^3/_4\, \pi)^{1/3}}$; эта, так называемая корреляционная поправка дает учет взаимных положений электронов с антипараллельными спинами. Таким образом, полное выражение энергии неэлектростатических сил получим в виде:

$$U_{FA} = \gamma_F\, n^{5/3} + \varkappa_A\, n^{4/3} \left(\frac{0{,}63}{\alpha n^{1/3} + 1} - 1\right). \tag{20}$$

Представляя плотность электронов внутри металла в виде

$$n = n^0 - n',$$

для избыточной неэлектростатической энергии ΔU_{AF} получим выражение

$$\Delta U_{FA} = \varkappa_F\, [(n^0 - n')^{5/3} - (n^0)^{5/3} + (n')^{5/3}] - \varkappa_A\, [(n^0 - n')^{4/3} - (n^0)^{4/3} + (n')^{4/3}] + 0{,}63\, \varkappa_A \left[-\frac{(n^0 - n')^{1/3}}{\alpha\, (n^0 - n')^{1/3} + 1} - \frac{(n^0)^{4/3}}{\alpha\, (n^0)^{1/3} + 1} + \frac{(n')^{4/3}}{\alpha\, (n')^{1/3} + 1}\right]. \tag{21}$$

Считая $n^0 \gg n'$, мы можем произвести упрощения, разлагая в ряды по степеням малого n'. После упрощений и интегрирования получим (если сохраним в рядах только главные члены, соответствующие индексам суммирования $l = m = n - 0$)

$$\Delta\sigma = -0{,}0037\, \frac{e^2}{d^3}. \tag{22}$$

Таким образом, полная величина поверхностного натяжения $\sigma = \sigma_e + \Delta\sigma$ получается равной:

$$\sigma = \frac{e^2}{d^3}\, 0{,}00746 - \frac{e^2}{d^3}\, 0{,}0037. \tag{23}$$

Равенства (22) и (23) показывают, что неэлектростатические силы вносят отрицательный член в величину поверхностного натяжения металла. Этот результат полностью согласуется с представлением о давлении электронного газа в металле как сил отталкивания, обеспе-

чивающих равновесие решетки*. Далее, (23) иллюстрирует точное выполнение теоремы вириала. Действительно, теорема вириала в нашем случае должна быть записана в виде:

$$\Delta E_F = -\frac{1}{2}[\Delta E_e + \Delta E_A],$$

где ΔE_F — изменение кинетической энергии электронов, ΔE_e — изменение электростатической энергии взаимодействия зарядов, а ΔE_A — изменение обменной энергии (включающее поправку Вигнера). Последнее равенство может быть переписано иначе

$$\Delta(E_F + E_A) = -\frac{1}{2}(\Delta E_e - \Delta E_A), \tag{24}$$

откуда видно, что изменение энергии неэлектростатических сил несколько меньше половины изменения электростатической энергии взаимодействия частиц с обратным знаком, что соответствует численному соотношению (23). При не очень больших значениях постоянной решетки, поправка ΔE_A представляет собой малую величину, что соответствует примеру, вычисленному в работе, так как численные результаты относятся к меди. Следовательно, для получения достаточно хорошего приближения для величины поверхностного натяжения можно учесть силы неэлектростатического происхождения, уменьшая вдвое величину σ_e, т. е. поверхностное натяжение, соответствующее только кулоновским силам.

Поправка на объем, занимаемый ионами, и сравнение с опытом

Вычисление электростатической части поверхностного натяжения можно произвести также способом, несколько отличным от примененного выше. Рассмотрим для этого бесконечный металл согласно модели Френкеля, т. е. будем описывать его как решетку, состоящую из положительных ионов, погруженную в равномерно распределенную, отрицательно заряженную, электронную жидкость. Тогда, представляя себе плоскость, делящую бесконечный металл на две электрически нейтральные части и выбирая эту плоскость за координатную плоскость $z = 0$, легко найти значение электрического потенциала, создаваемого одной полурешеткой в области, занимаемой другой полурешеткой. Для этого нужно найти решение уравнение Лапласа

$$\Delta^2\varphi = 0, \tag{25}$$

для области, внешней по отношению к выбранной полурешетке, и решение уравнения Пуассона

$$\nabla^2\varphi = -4\pi\rho \tag{26}$$

для области, занятой выбранной полурешеткой, причем $\rho = \rho^+ - \rho^-$, где $\rho^- = \text{const}$ — плотность заряда электронов, а ρ^+ — плотность положительного заряда $\rho^+ = e\delta(r - r_k)$, если r_k координата соответствующего иона. Условия непрерывности потенциала и его первой производной по z при представлении ρ^+ в виде тройного ряда Фурье позволяют найти решения для потенциала в виде рядов, обладающих хорошей сходимостью. Для определения электростатической части поверхностного натяжения вычисляется энергия взаимодействия двух полурешеток металла U_{12} и тогда поверхностное натяжение, вернее его кулоновская часть σ_e, равно

* Эта трактовка сил отталкивания в металлах принадлежит Я. И. Френкелю и была сформулирована им в 1925 г.

$$\sigma_e = -\frac{U_{12}}{2S}^{*}, \tag{27}$$

где S — поверхность границы раздела. Вычисление для гранецентрированной решетки приводит к формуле, совпадающей с формулой (18). Учитывая силы неэлектростатического происхождения при помощи соотношения вириала, согласно выводам предыдущего параграфа для полной величины поверхностного натяжения получим

$$\sigma = \frac{1}{2}\sigma_e; \tag{28}$$

аналогичные результаты легко получаются для объемноцентрированной решетки.

Прежде чем производить численные сравнения с опытными данными, следует учесть поправку на то обстоятельство, что валентные электроны в основном распределены в пространстве вне собственного объема ионов металла. С проникновением электронной жидкости металла внутрь иона связано возникновение дополнительных членов в выражении для полной объемной энергии, что приводит, как показал в 1935 г. Гомбаш [7], к энергетической невыгодности этого процесса.

Если упрощенно представить себе, что объем, занятый ионами, непроницаем для валентных электронов (подобное упрощение незначительно исказит действительную картину), то можно металл описывать при помощи модели, в которой ион представлен сферой определенного радиуса R_i, в центре которой находится точечный заряд ze, равный заряду иона. Пространство вне этой сферы будем представлять заполненным электронной жидкостью с постоянной плотностью заряда ρ'. В электростатическом смысле эта картина для точек, лежащих вне сфер, занятых ионами, эквивалентна картине, в которой в центре сферы помещен несколько больший положительный заряд ze', а все остальное пространство, включая участки, прежде занятые сферами радиуса R_i, соответствующими размерам ионов, заполнено электронной жидкостью с плотностью отрицательного заряда ρ'. Если V — объем элементарной ячейки, а V' — объем всех ионов, приходящихся на элементарную ячейку, то

$$\rho' = \frac{4ze'}{V - V'} \tag{29}$$

и для «приведенного» заряда e' получим

$$e' = \frac{e}{1 - \frac{4\pi R_i^3}{6d^3}} \tag{30}$$

для гранецентрированной решетки. Для потенциала бесконечной полурешетки во внешнем пространстве получается выражение.

$$\varphi_a(0,0,z) =$$

$$= \frac{4e}{d\left[1 - \left(\frac{R_i}{d}\right)^3 \frac{2\pi}{3}\right)\Bigg]^2} \left[\sum_{\text{четн.}} \frac{\varkappa}{\sqrt{l^2+m^2}} \frac{e^{-\frac{\pi}{d}\sqrt{l^2+m^2}\,z}}{e^{\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+m^2}} - e^{-\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+m^2}\,z}} + \right.$$

$$\left. + \sum_{\text{нечетн.}} \frac{e^{-\frac{\pi}{d}\sqrt{l^2+m^2}\,z}}{\sqrt{l^2+m^2}\left(e^{-\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+m^2}} + e^{-\frac{\pi}{2}\sqrt{l^2+m^2}}\right)} \right]$$

* См. определение поверхностного натяжения для твердых гетерополярных кристаллов; Борн и Гепперт-Майер, Теория твердого тела, стр. 324.

$$\varkappa = \frac{1}{2} \text{ при } l = 0, \quad m \neq 0$$
$$m = 0, \quad l \neq 0,$$
$$\varkappa = 1 \text{ при } \quad l \neq 0, \quad m \neq 0.$$

Вводя таким образом поправку на объем ионов, получим для поверхностного натяжения формулы:

$$\sigma = \frac{(ze)^2}{2d^3} \frac{0{,}0074}{\left[1 - \frac{2\pi}{3}\left(\frac{R_i}{d}\right)^3\right]^2} \tag{32}$$

для гранецентрированной решетки и

$$\sigma = \frac{(ze)^2}{2d^3} \frac{0{,}0087}{\left[1 - \frac{\pi}{3}\left(\frac{R_i}{d}\right)^3\right]^2} \tag{33}$$

для объемноцентрированной решетки.

Как видно из формул (32), (33), существенную роль играет количество свободных электронов на атом в данном металле. Число свободных электронов на атом, которое нам необходимо учитывать, не совпадает с числом электронов вне замкнутых оболочек атома. Для металлов с гранецентрированной структурой, как Cu, Ag, Au, Pt и т. д., число свободных электронов превышает число электронов вне замкнутых оболочек атома. Это можно сказать не только о названных металлах, но и о Mg, всех щелочно-земельных металлах и многих других. За число свободных электронов на атом в металле целесообразно принять среднее значение химической валентности атома *. Принимая во внимание это обстоятельство, можно вычислить поверхностное натяжение σ для ряда металлов при учете сил неэлектростатического происхождения. Результаты сведены в таблицу, в которой вычисленные значения поверхностного натяжения σ относятся к грани куба, т. е. $\sigma = \sigma(1{,}00)$. Несовпадение теоретического значения σ

Таблица 1**

Металл	Постоянная решетки 10^{-8} см	σ вычисленн. дин/см	σ экспер. дин/см	Радиус иона 10^{-8} см
Ag	4,0772	810,56	800	1,052
Au	4,0699	813,52	580—1000	1,050
Pt	3,9161	1150,28	1819	1,010
Cu	3,6077	1168,16	1103	0,930
Fe-γ	3,63	1427,40	—	0,935
Al	4,0406	829,28	—	1,042
Na	4,3	208,00	294	1,2
K	5,2	114,60	200***	1,4

* См. Бете и Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ГТТИ, 1938.

** При вычислении σ пренебрегали малой поправкой, связанной с учетом деформации кристаллической решетки вблизи поверхности. Эта поправка на порядок величины меньше величины поверхностного натяжения σ.

*** Экспериментальное значение поверхностного натяжения для K взято из работы А. Самойловича по данным проф. Семенченко.

с экспериментальным для Pt можно объяснить тем, что, вероятно, в этом случае действительности соответствует $z > 2$, вместо принятого при вычислении $z = 2$. Нужно полагать, что и для металлов Ag и Au в действительности нужно считать $z > 2$, так как Ag и Au редко одновалентны, а чаще двух- и трехвалентны. Хорошее совпадение теоретических и опытных значений поверхностного натяжения σ для металлов гранецентрированной структуры говорит о том, что модель металла Френкеля, положенная в основу настоящей работы, достаточно близка к действительности в случае плотно упакованных структур. Эти структуры являются прямым следствием модели металла Френкеля. С этой точки зрения металлы с плотно упакованной структурой нужно считать «типично металлическими» скорее, нежели щелочные металлы. Худшее совпадение для щелочных металлов может найти объяснение в тех же причинах, что и их некомпактная, объемноцентрированная структура, одной из которых можно считать неравномерность распределения электронной жидкости в решетке. Нужно также указать на то обстоятельство, что в случае щелочных металлов, характеризующихся малым числом свободных электронов (1 электрон на атом), переоценка энергии взаимного отталкивания электронов, в которой сохраняется часть энергии отталкивания электрона на самого себя, имеет гораздо более существенное значение, чем в других случаях.

Выводы

На основе развития идей, высказанных Я. И. Френкелем в первой работе, посвященной рассматриваемому вопросу, построена теория поверхностного натяжения металлов, в рамках которой удается учесть кристаллическую структуру металла и роль некулоновских сил. Показано, что величина поверхностного натяжения металлов определяется избыточной потенциальной энергией поверхностных частиц, что полностью согласуется с трактовкой вопроса, данной Я. И. Френкелем в упомянутой работе. Из теории следует, что роль неэлектростатических сил сводится к внесению отрицательной поправки, согласующейся с теоремой вириала. Сравнение вычисленных значений поверхностного натяжения для различных металлов с имеющимися экспериментальными данными позволяет говорить о хорошем согласии теории и эксперимента (имея в виду, что опытные данные относятся к расплавленным металлам, а теория построена для абсолютного нуля температуры, нужно говорить о согласии порядков величин).

В заключение автор приносит глубокую благодарность Я. И. Френкелю за руководство работой.

Ленинградский политехнический институт
им. Калинина
Львовский государственный университет

Поступила
25. V. 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. V. Gogate a. D. S. Kothari, Phil. Mag., 7, 20, 1935.
2. Брегер и Жуховицкий, Журн. физ. хим., 20, 4—5, 1946.
3. А. Самойлович, ЖЭТФ, 16, 2, 1946.
4. J. Frenkel, Phil. Mag., April 1917
5. Jensen, Z. f. Phys., 89, 713, 1934.
6. E. Wigner, Phys. Rev., 46, 1002, 1934.
7. Z. P Gombas, Z. f. Phys., 94, 473, 1935.

К ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ГЕТЕРОПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. Е. Глауберман

Поверхностная энергия гетерополярного кристалла типа NaCl впервые была вычислена Борном и Штерном [1]. Позднее, и несколько иначе, эти же вычисления были проделаны Леннард-Джонсом и Тейлором [2]. Как первая, так и вторая работа основаны на способе Маделунга [3] вычисления электрического потенциала кристаллической гетерополярной решетки. На основании этого же метода Дентом [4] было вычислено сокращение межплоскостного расстояния вблизи поверхности кристалла. В настоящей работе решение этих же вопросов получается при помощи метода, аналогичного примененному автором при рассмотрении металлических кристаллов [5]. Такое рассмотрение позволяет получить выражение для потенциала во внешнем пространстве φ_a и в области, занятой кристаллом φ_i, решая задачу сразу для пространственной решетки, и далее позволяет получить в явной форме общий закон сокращения межплоскостных расстояний достаточно простым путем. Также весьма просто вычисляется энергетическая поправка к поверхностной энергии кристалла, возникающая вследствие деформации решетки вблизи поверхности. Вычисление деформации решетки по методу, развитому в работе, позволяет объяснить неудачу опытов Маделунга [6], пытавшегося обнаружить двойной электрический слой на граничной поверхности гетерополярного кристалла.

1. Электрический потенциал кристаллической решетки гетерополярного кристалла

Рассмотрим кристаллическую решетку типа NaCl, заполняющую полупространство. Граничную плоскость, представляющую собой плоскость, делящую бесконечный кристалл на две электрически нейтральных части, выберем за координатную плоскость $z = 0$.

В области, внешней по отношению к кристаллу ($z > 0$), потенциал удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\nabla^2\varphi = 0; \tag{1. 1}$$

во внутренней области кристалла ($z < 0$), потенциал φ удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\nabla^2\varphi = -4\pi\rho, \tag{1. 2}$$

где $\rho = e_k\delta(z - z_k)$, r_k — координата иона. Представим плотность заряда тройным рядом Фурье

$$\rho = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \rho_{\alpha\beta\gamma} \cos\alpha x \cos\beta y \cos\gamma(z + d), \tag{1. 3}$$

где $\alpha = \frac{\pi l}{d}$, $\beta = \frac{\pi m}{d}$, $\gamma = \frac{\pi n}{d}$, l, m, n (0, 1, 2, ...), а d — половина по-

стоянной решетки. Коэффициенты разложения $\rho_{\alpha\beta\gamma}$ определяются как обычно

$$\rho_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{d^3} \iiint \rho \cos \alpha x \cos \beta y \cos \gamma (z + d)\, dx\, dy\, dz,$$

так как $\delta(r - r_k)$ равно 0 при $r \neq r_k$ и ∞ при $r_k = r$, причем

$$\lim \int\limits_{x_k-\varepsilon}^{x_k+\varepsilon} \int\limits_{y_k-\varepsilon}^{y_k+\varepsilon} \int\limits_{z_k-\varepsilon}^{z_k+\varepsilon} \delta(r - r_k)\, dx\, dy\, dz = 1.$$

Таким образом, для коэффициентов разложения получим

$$\rho_{\alpha\beta\gamma} = \sum_k \frac{e_k}{d^3} \cos \alpha x_k \cos \beta y_k \cos \gamma (z_k + d), \tag{1.4}$$

где суммирование производится по координатам всех ионов элементарной ячейки (x_k, y_k, z_k), а e_k представляет собой соответствующую долю заряда иона, относящуюся к одной ячейке*. Так как в случае кристалла типа NaCl мы имеем дело с простой кубической решеткой, то для коэффициентов разложения плотности заряда в ряд Фурье получим

$$\rho_{l,m,n} = \frac{8e}{d^3} \quad \text{при } l,\ m,\ n, \text{ нечетных}$$

$$\rho_{l,m,n} = 0 \quad \text{при прочих значениях } l, m, n.$$

Представляя решения уравнений (2.1) и (2.2) в виде рядов и сшивая полученные решения на граничной плоскости $z = 0$, требуя непрерывности потенциала и его первой производной по z, получим для потенциала кристаллической бесконечной полурешетки во внешнем пространстве φ_a и во внутренней области φ_i $\left(\text{с точностью до потенциала плоскости сетки, состоящей из зарядов } \pm\frac{e}{2}\right)$ выражения:

$$z > 0 \qquad \varphi_a = \frac{16e}{\pi d} \sum_{\text{нечет}} (-1)^n \frac{e^{-\frac{\pi}{d}\sqrt{l^2+m^2}\, z}}{l^2 + m^2 + n^2} \cos \frac{\pi l}{d} x \cos \frac{\pi m}{d} y \tag{1.5}$$

и

$$z < 0 \qquad \varphi_i = \frac{32e}{\pi d} \sum_{\text{нечет}} (-1)^n \frac{1}{l^2 + m^2 + n^2} \left[\cos \frac{\pi n}{d} (z + d) - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} e^{\frac{\pi}{d}\sqrt{l^2+m^2}\, z} \right] \cos \frac{\pi l}{d} x \cos \frac{\pi m}{d} y. \tag{1.6}$$

Для получения полного потенциала полурешетки во внешней области необходимо к φ_a прибавить потенциал, создаваемый во внешнем пространстве плоской сеткой, состоящей из зарядов $\pm\frac{e}{2}$. Для потенциала плоской сетки f_a, представляя поверхностную плотность

* Всю решетку мы представляем разбитой на элементарные кубы и, следуя Томсону, относим к данному кубу $^1/_8$ зарядов, находящихся в вершинах куба, $^1/_4$ зарядов, лежащих посредине ребер куба, и $^1/_2$ зарядов, лежащих в центре граней.

заряда ν двойным рядом Фурье и принимая во внимание соотношение

$$\nu = -\frac{1}{2\pi}\left(\frac{\partial f_a}{\partial z}\right)_{z=0},$$

легко получить

$$f_a = -\frac{4e}{d}\sum_{\text{нечет}} \frac{e^{-\frac{\pi}{d}\sqrt{l^2+m^2}\,z}}{\sqrt{l^2+m^2}} \cos\frac{\pi e}{d}x \cos\frac{\pi m}{d}y, \tag{1.7}$$

и, следовательно, для полного потенциала полурешетки во внешнем пространстве

$$\Phi_a = -\frac{4e}{d}\sum_{\text{нечет}}\left(\frac{1}{\sqrt{l^2+m^2}} + \frac{4}{\pi}\frac{1}{l^2+m^2+n^2}\right)e^{-\frac{\pi}{d}\sqrt{l^2+m^2}\,z} \cos\frac{\pi l}{d}x \cos\frac{\pi m}{d}y. \tag{1.8}$$

При помощи полученного выражения для потенциала Φ_a можно вычислить поверхностное натяжение кристалла NaCl. Для сравнения с результатом, полученным Борном и Штерном, проведем это вычисление для плоскости (1, 0, 0,), т. е. для грани куба. Поверхностное натяжение σ определим формулой*

$$\sigma = -\frac{u_{12}}{2S}, \tag{1.9}$$

где $S = d^2$, а u_{12} — энергия взаимодействия бесконечной полурешетки со столбиком второй полурешетки бесконечного кристалла, в основании которого лежит квадрат со стороной d и центром в одном из ионов граничной плоской сетки. Электростатическая часть энергии взаимодействия u'_{12} будет

$$u'_{12} = \sum_{k=1}^{k} \Phi_a^k e_k \tag{1.10}$$

и, следовательно, электростатическая часть поверхностного натяжения σ_e выразится формулой:

$$\sigma_e = -\frac{u'_{12}}{2S} = -\frac{2e^2}{d^3}\sum_k (-1)^k e^{-\pi\sqrt{2}\,k}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{4}{\pi}\sum_1^\infty \frac{1}{2+n^2}\right), \tag{1.11}$$

если в выражении для потенциала Φ_a положить

$$\cos\frac{\pi l}{d}x = \cos\frac{\pi m}{d}y = 1,$$

и сохранить лишь главные члены в быстро сходящемся ряде, определяющем Φ_a. Численно получим

$$\sigma_e = \frac{e^2}{d^3}\,0{,}0306. \tag{1.12}$$

Если общую энергию кристаллической решетки на один ион записать в виде

$$u = -\frac{ke^2}{R} + \frac{\beta Q}{R^n}. \tag{1.13}$$

* См. Борн и Гепперт-Майер, Теория твердого тела, ГТТИ.

где k и β — постоянные величины, а показатель степени $n=9$, то при учете только ближайших соседей для решетки NaCl β, характеризующее число этих соседей, равно 6, а $k=1{,}75$. Таким образом, для дополнительной части поверхностного натяжения σ_r (соответствующей силам отталкивания) получим

$$\sigma_r = -\frac{1}{2}\frac{ke^2}{n\beta d^3} = -0{,}016\frac{e^2}{d^3}$$

и, следовательно, полная величина поверхностного натяжения будет равна

$$\sigma = \frac{e^2}{d^3}0{,}0146. \tag{1.14}$$

При $d = 2{,}81\cdot 10^8$ см и $e = 4{,}8\cdot 10^{-10}$ CGSE получим

$$\sigma = 150 \text{ дин/см},$$

что в точности совпадает с результатом, полученным Борном и Штерном для NaCl при помощи метода Маделунга.

2. Деформация решетки вблизи поверхности

Рассмотрим половину бесконечного кристалла под действием внешнего электрического поля, обратного полю отсутствующей половины кристалла (нас будет интересовать компонента поля, перпендикулярная к граничной плоскости $z=0$).

z-компонента поля отсутствующей половины решетки выражается формулой

$$E_z = -\frac{\partial \Phi_a}{\partial z}$$

или

$$E_z = -\frac{16e}{a^2}\sum_{l,m}\left(\pi + 4\sum_n \frac{\sqrt{l^2+m^2}}{l^2+m^2+n^2}\right)e^{-\frac{2\pi}{a}\sqrt{l^2+m^2}\,z}\cos\frac{2\pi l}{a}x\cos\frac{2\pi m}{a}y, \tag{2.1}$$

где $a = 2d$.

Это поле описывает результирующую электрическую силу, испытываемую ионами при несмещенных положениях. Рассматривая смещения, возникающие в цепочке ионов, расположенных по оси, параллельной оси z, мы будем пренебрегать изменением сил, действующих со стороны боковых ионов при смещенных, как целое, плоских ионных сетках кристалла. Рассматривая такую цепочку ионов в поле E_z, можно приближенно вычислить смещения ионов, которые мы будем обозначать ζ_n (при помощи индекса n будут перенумерованы ионы цепочки). При смещении ионов равновесие устанавливается между изменением сил отталкивания со стороны ближайших соседей данного иона и «внешней» силы поля E_z, действующей на данный ион. Считая смещения ζ малыми, для изменения потенциальной энергии сил отталкивания $\Delta\psi$ получим:

$$\Delta\psi = \sum_k \frac{\partial\psi}{\partial z_k}\zeta_k + \frac{1}{2}\sum_{i,k}\frac{\partial^2\psi}{\partial z_i \partial z_k}\zeta_i\zeta_k, \tag{2.2}$$

где ψ — энергия сил отталкивания, ζ_k, ζ_l — смещения k-го и l-го ионов соответственно, а z_k и z_l — равновесные координаты ионов (в несмещенных положениях). Условие равновесия запишется в виде:

$$\frac{\partial \Delta\psi}{\partial \zeta_k} = -e_k E_k (z_k + \zeta_k). \tag{2. 3}$$

Учитывая, что энергия ψ представляет собой сумму функций, зависящих от относительных расстояний пар ионов, вида

$$u(z_k - z_{k-1}) = \frac{Q}{\zeta^n},$$

и подставляя выражение для поля E_k, после некоторых упрощений получим из (2. 3) бесконечную систему алгебраических уравнений относительно ζ_k ($k = 1, 2, 3, \ldots$), которая после разложения $E_k(z_k + \zeta_k)$ по степеням малого смещения ζ_k и сохранения членов первого порядка малости примет вид (для $k > 1$)

$$\zeta_{k-1} - 2\zeta_k + \zeta_{k+1} = (-1)^k \frac{2e}{u''} \sum_{e,\, m} A e^{-\frac{\alpha}{2} k} \left(1 - \frac{\alpha}{a} \zeta_k\right) \tag{2. 4}$$

. . . . . .

если $e_1 = +e$, $\alpha = 2\pi\sqrt{l^2 + m^2}$, $A = \frac{16e}{a^2}\left(\pi + 4\sum_n \frac{\sqrt{l^2+m^2}}{l^2+m^2+n^2}\right)$, а u'' есть $\left.\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\right|_{r=d}$, так как $\zeta_k - z_{k-1} = r_0 = d$ — равновесное межатомное расстояние и положено $\cos\frac{2\pi e}{a}x = \cos\frac{2\pi m}{a}y = 1$.

Граничным условием задачи служит уравнение этой системы при $k = 1$. Пренебрегая в правой части членом, пропорциональным ζ_k (ζ_k мало и входит в правую часть с коэффициентом, пропорциональным $e^{-\frac{\alpha}{a}k}$), сохраним его только в граничном условии, т. е. при $k = 1$. Представляя ζ_k в виде

$$\zeta_k = \sum_{l,\, m} \zeta_k^{l,\, m}, \tag{2. 5}$$

мы должны будем рассмотреть систему уравнений

$$\zeta_{k-1}^{lm} - 2\zeta_k^{lm} + \zeta_{k+1}^{lm} = (-1)^k \frac{2e}{u''} A e^{-\frac{\alpha}{2} k} \tag{2. 6}$$

. . . . . .

. . . . . .

Решение этой системы имеет вид

$$\zeta_k^{lm} = (-1)^{k+1} \frac{32e^2}{a^2 u''} \frac{\pi + 4\sum_n \frac{\sqrt{l^2+m^2}}{l^2+m^2+n^2}}{\left(1 + e^{-\pi\sqrt{l^2+m^2}}\right)^2} e^{-\pi\sqrt{l^2+m^2}\cdot(k+1)} + \zeta_\infty^{lm}, \tag{2. 7}$$

где постоянная ζ_∞^{lm} характеризует смещение кристалла как целого (ζ_∞ определяется из граничного условия) и может быть отброшена. Если, рассматривая бесконечный кристалл в состоянии равновесия ($r = r_0 = d$), каждую половину кристалла представить в электриче-

ском смысле через эквивалентный заряд e^*, создающий на расстоянии r_0 поле, равное полю всей полурешетки на расстоянии r_0 от граничной плоскости (в направлении оси z), то на основе (1. 13) для u'' получим (при $n = 9$ и $r_0 = d$) формулу

$$u'' = \frac{10e^{*2}}{d^3}.$$

Сохраняя во всех суммах главные члены ($l^2 + m^2 = 2$), получим для смещений численные значения

$$\begin{aligned} \zeta_1 &= +0{,}008d, \text{ т. е. } |\zeta_1| = 0{,}8\% \text{ от } d, \\ \zeta_2 &= -0{,}000\,97d, \text{ т. е. } |\zeta_2| = 0{,}0097\% \text{ от } d. \end{aligned} \tag{2. 8}$$

Смещения убывают по мере удаления от поверхности по экспоненциальному закону. Из (2. 8) видно, что смещения приводят к уплотнению поверхностного слоя. Наши вычисления дают значения сокращения межплоскостных расстояний, несколько превышающие значения, вычисленные иным путем Дентом.

Рассматривая этот же вопрос, Маделунг пришел к выводу, что на границе кристалла ионы разного знака смещаются в противоположные стороны, перпендикулярно к граничной плоскости. Вследствие этого, согласно Маделунгу, на границе кристалла должен возникать двойной электрический слой. Попытки экспериментально обнаружить присутствие подобного слоя потерпели неудачу. Это обстоятельство трактуется обычно как доказательство чрезвычайной малости деформации, вызванной наличием поверхности*. Отметим, что при вычислении смещений ионов способом, данным в настоящей работе, легко видеть, что поле, действующее на ионы, периодически меняется в направлениях x и y с периодом, равным постоянной решетки, и, таким образом, на ионы противоположного знака действуют противоположно направленные электрические силы. Следовательно, вся ионная сетка смещается как целое, и на границе не может образоваться двойной электрический слой. Неудача опытов Маделунга находит, таким образом, объяснение не в малости деформации решетки вблизи поверхности, а в том, что двойные слои, которые пытался обнаружить Маделунг, не должны вообще существовать.

3. Поправка к величине поверхностного натяжения

Рассмотрим в заключение энергетическую поправку к величине поверхностного натяжения кристалла типа NaCl, возникающую вследствие деформации поверхностного слоя.

Запишем силу, действующую на каждый ион рассматриваемой ионной цепочки в виде разности

$$F_k = F_k - f_k, \tag{3. 1}$$

где F_k — электростатическая сила, а f_k — разность сил отталкивания со стороны ближайших соседей. При $\zeta_k = 0$, $f_k = 0$ и $F_k = F_k$. Представим $F_k(\zeta)$ в виде разложения по степеням малого ζ, т. е.

$$F_k(\zeta) = F_k(0) + F_k'(0)\zeta + \frac{1}{2}F_k''(0)\zeta^2 + \ldots \tag{3. 2}$$

* См. Борн и Гепперт-Майер, Теория твердого тела, стр. 324.

Если ограничиться членами первого порядка малости, то

$$\int_0^{\zeta_{\max}} F_k(\zeta)\,d\zeta_k = F_k(0)\,\zeta_{k\max} + \frac{1}{2}F_k'(0)\,\zeta_{k\max}^2, \tag{3.3}$$

где $\zeta_{k\max}$ максимальное смещение k-го иона цепочки. Работа, связанная со смещениями всех ионов цепочки, может быть записана в форме

$$w = \sum_k \left[F_k(0)\,\zeta_{k\max} + \frac{1}{2}F_k'(0)\,\zeta_{k\max}^2\right], \tag{3.4}$$

причем

$$F_1(0) = u' + F_1, \quad F_k = (-1)^{k-1}\frac{4e^2}{a^2}\sum_{l,m}\left(\pi + 4\sum_n \frac{\sqrt{l^2+m^2}}{l^2+m^2+n^2}\right)e^{-\pi\sqrt{e^2+m^2}\cdot k}.$$

Сохраняя при вычислении главные члены ряда, соответствующие $e = m = 1$, получим

$$w = 0{,}00222\,\frac{e^2}{d},$$

и, следовательно,

$$|\Delta\sigma| = 0{,}00222\,\frac{e^2}{d^3}. \tag{3.5}$$

Эта поправка должна войти в величину поверхностного натяжения со знаком минус, так как деформация кристалла происходит спонтанно и должна, таким образом, приводить к уменьшению энергии. С учетом вычисленной поправки для поверхностного натяжения кристалла NaCl получим значение

$$\sigma = 129{,}6 \text{ дин/см}. \tag{3.6}$$

Считаю своим долгом выразить благодарность Я. И. Френкелю за руководство работой.

Ленинградский политехнический институт
Львовский государственный университет

Поступила
25.V.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes.
2. Lennard-Jones a. Taylor, Proc. Roy Soc., CIX, 476, 1925.
3. B. Madelung, Phys. Z., **19**, 524, 1918.
4. B. M. Dent, Phil. Mag., **48**, 530, 1929.
5. А. Глауберман, Журн. физ. хим., **23**, 121, 1949.
6. E. Madelung, Phys. Z., **20**, 494, 1918.

К ВОПРОСУ О НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЯХ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

А. Е. Штандель

В предыдущей работе автором [1] было рассмотрено явление отставания возбуждения внутренних степеней свободы при химических реакциях в связи с вопросом об измерении высоких температур оптическими методами.

Для характеристики неканонического распределения энергии в системе было введено понятие о коэффициенте отставания возбуждения γ, который был определен, как отношение энергии J_1 поступательного движения в данный момент к энергии J_{10} поступательного движения при установившемся каноническом распределении

$$\gamma = \frac{J_1}{J_{10}}. \tag{1}$$

Для оценки значений γ были выведены формулы, выражающие γ через отношение времени релаксации τ к времени реакции ϑ и общее число степеней свободы F молекул продукта реакции.

Для случая трех вращательных степеней свободы эти формулы имеют вид:

$$\gamma = \frac{F}{6} - \left(\frac{F}{12} - \frac{1}{2}\right)\frac{\vartheta}{\tau} \qquad \text{при } \vartheta < \tau, \tag{2}$$

$$\gamma = 1 + \left(\frac{F}{12} - \frac{1}{2}\right)\frac{\tau}{\vartheta} \qquad \text{при } \vartheta > \tau. \tag{3}$$

При двух вращательных степенях свободы:

$$\gamma = \frac{F}{5} - \left(\frac{F}{10} - \frac{1}{2}\right)\frac{\vartheta}{\tau} \qquad \text{при } \vartheta < \tau, \tag{4}$$

$$\gamma = 1 + \left(\frac{F}{10} - \frac{1}{2}\right)\frac{\tau}{\vartheta} \qquad \text{при } \vartheta > \tau. \tag{5}$$

Формулы (2) (3) (4) и (5) справедливы при следующих допущениях:

1. Реакция происходит адиабатически.
2. Реакция идет с постоянной скоростью.
3. Перераспределение энергии также происходит равномерно, т. е. количество энергии, которое покидает поступательную компоненту, пропорционально истекшему времени.
4. Распределение энергии в каноническом состоянии подчиняется закону равнораспределения по степеням свободы.
5. Начальным значением энергии поступательного движения (до начала реакции) можно пренебречь.

В настоящей работе мы рассмотрим несколько более систематично неравновесные состояния при адиабатических гомогенных реакциях и уточним выражения для коэффициента возбуждения, отказываясь от упрощающих допущений, перечисленных в пунктах 4 и 5.

Рассмотрим гомогенную адиабатическую реакцию, протекающую с постоянной скоростью в некотором объеме газообразной системы.

Пусть начальное значение энергии поступательного движения будет ε_0. Ежесекундно выделяющееся количество энергии обозначим через q. Эта энергия первоначально будет обнаруживаться как повышенная кинетическая энергия поступательного и вращательного движений; с течением времени часть ее будет переходить на внутренние колебательные степени свободы. Время, необходимое для полного перехода подлежащей перераспределению энергии к внутренним степеням свободы, обозначим, как и раньше, через τ.

Задача заключается в вычислении коэффициента отставания возбуждения γ по истечении $t = \vartheta$ сек. от начала реакции, в частности по окончании реакции, когда оказываются израсходованными все молекулы исходных веществ.

Для решения задачи надо знать коэффициенты перераспределения, т. е. относительные количества различных форм энергии в каноническом состоянии. Обозначим эти количества для трансляционной, ротационной и вибрационной энергий через k_t, k_r, k_v.

В каноническом состоянии, по окончании реакции, величины k_t, k_r, k_v определяются составом смеси, структурой молекул продуктов реакции и температурой. Обозначим средние количества энергии одной степени свободы через $\bar{j}_t$, $\bar{j}_r$ и $\bar{j}_v$, число степеней свободы S_t, S_r и S_v и числа молекул различных веществ N', N'', . . . ; тогда для полного запаса кинетической энергии в конечной системе веществ имеем:

$$J = \left(\sum S_t \bar{j}_t + \sum S_r \bar{j}_r + \sum S_v \bar{j}_v\right) N' + \\ + \left(\sum S_t \bar{j}_t + \sum S_r \bar{j}_r + \sum S_v \bar{j}_v\right) N'' + \cdots, \tag{6}$$

где суммирование производится по степеням свободы различного рода (с различными собственными частотами и моментами инерции) для каждого сорта молекул. Если еще обозначить энергии различных форм движения для одной молекулы через $Э_t$, $Э_r$, $Э_v$, то (6) можно переписать в виде:

$$J = (Э_t' + Э_r' + Э_v') N' + (Э_t'' + Э_r'' + Э_v'') N'' + \cdots \tag{7}$$

Относительные количества различных форм энергии равны:

$$k_t = \frac{Э_t' N' + Э_t'' N'' + \cdots}{(Э_t' + Э_r' + Э_v') N' + (Э_t'' + Э_r'' + Э_v'') N'' + \cdots},$$

$$k_r = \frac{Э_r' N' + Э_r'' N'' + \cdots}{(Э_t' + Э_r' + Э_v') N' + (Э_t'' + Э_r'' + Э_v'') N'' + \cdots},$$

$$k_v = \frac{Э_v' N' + Э_v'' N'' + \cdots}{(Э_t' + Э_r' + Э_v') N' + (Э_t'' + Э_r'' + Э_v'') N'' + \cdots}. \tag{8}$$

Вместо абсолютных чисел молекул $N', N'', \ldots$ можно, конечно, использовать относительные числа молекул (молярные доли) $x', x'', \ldots$, так как

$$N' = x'N,$$

$$N'' = x''N \tag{9}$$

и общее число молекул N сокращается при подстановке (9) в (8).

Формулы (9) и (8) показывают, что для точного вычисления величин k_t, k_r, k_v надо знать, во-первых, молярные доли компонентов и, во-вторых, величины $\bar{j}_t, \bar{j}_r$, и $\bar{j}_v$, т. е. все собственные частоты, моменты инерции и каноническую температуру.

Рассмотрим порцию энергии qdt, выделяющуюся в момент времени t от начала реакции. Часть этой энергии, равная $k_v qdt$, должна перейти на внутренние степени свободы. К моменту времени ϑ от начала реакции успеет уйти с внешних степеней свободы энергия $k_v qdt \frac{\vartheta - t}{\tau}$, где τ — время релаксации, и останется на внешних степенях свободы энергия

$$qdt - k_v qdt \frac{\vartheta - t}{\tau}.$$

На поступательном движении останется энергия, равная

$$\frac{k_t}{k_t + k_r}\left(qdt - k_v qdt \frac{\vartheta - t}{\tau}\right).$$

Интегрируя это выражение по t в интервале от 0 до ϑ и прибавляя начальную энергию ε_0, получаем для количества энергии, сосредоточенной к моменту $t = \vartheta$ на поступательном движении:

$$J_4 = \varepsilon_0 + \int_0^{\vartheta} \frac{k_t}{k_t + k_r}\left(qdt - k_v q \frac{\vartheta - t}{\tau} dt\right). \tag{10}$$

В каноническом состоянии после окончания реакции к моменту времени $t = \vartheta$ запас поступательной энергии был бы:

$$J_{10} = \varepsilon_0 + k_t \int_0^{\vartheta} qdt = \varepsilon_0 + k_t q \vartheta. \tag{11}$$

Производя интегрирование в (10) и разделив на (11), получаем для коэффициента отставания возбуждения:

$$\boxed{\gamma = \frac{\varepsilon_0 + \frac{k_t}{k_t + k_r}\left(\vartheta - \frac{k_v \vartheta^2}{2\tau}\right) q}{\varepsilon_0 + k_t q \vartheta}.} \tag{12}$$

Это выражение справедливо при $\vartheta < \tau$; если ϑ больше τ, то при выводе надо учесть наличие порций энергии, успевших перераспределиться полностью. Это будут те порции энергии, которые выделились на отрезке времени $0 - (\vartheta - \tau)$ от начала реакции. Соответствующее всем этим порциям количество энергии в поступательной форме равно:

$$J' = k_t + q(\vartheta - \tau). \tag{13}$$

От порции энергии qdt, выделившейся в момент времени t сек., после $(\vartheta - \tau)$ остается на поступательной компоненте:

$$\frac{k_t}{k_t + k_r}\left(qdt - k_v qdt\,\frac{\tau - t}{\tau}\right).$$

Интегрируя это выражение по t от 0 до τ, имеем:

$$J'' = \int_0^\tau \frac{k_t}{k_t + k_r}\left(qdt - k_v q\,\frac{\tau - t}{\tau}dt\right). \tag{14}$$

Полный запас энергии поступательного движения в момент t сек. от начала реакции равен:

$$J_1 = \varepsilon_0 + J' + J''. \tag{15}$$

Выполняя интегрирование в (14) и внося (13) и (14) в (15), получаем после деления на J_{10} формулу для γ, справедливую при $\vartheta > \tau$

$$\boxed{\gamma = \frac{\varepsilon_0 + k_t(\vartheta - \tau)\,q + \dfrac{k_t}{k_t + k_r}\,q\tau\left(1 - \dfrac{k_v}{2}\right)}{\varepsilon_0 + k_t q\vartheta}.} \tag{16}$$

Если ε_0 достаточно мало по сравнению с энергией $q\vartheta$, накопленной в системе за счет реакции, т. е. в области очень высоких температур, формулы (12) и (16) переходят в следующие:

$$\gamma = \frac{1}{k_t + k_t} - \frac{1}{2}\,\frac{k_v}{k_t + k_r}\,\frac{\vartheta}{\tau} \qquad (\vartheta < \tau) \tag{17}$$

и

$$\gamma = 1 + \frac{k_v}{2(k_t + k_r)}\,\frac{\tau}{\vartheta} \qquad (\vartheta > \tau). \tag{18}$$

Если еще учесть, что:

$$k_t + k_r + k_v = 1, \tag{19}$$

то эти последние выражения можно записать так:

$$\gamma = \frac{1}{1 - k_v} - \frac{1}{2}\,\frac{k_v}{1 + k_v}\,\frac{\vartheta}{\tau} \qquad (\vartheta < \tau). \tag{20}$$

$$\gamma = 1 + \frac{1}{2}\,\frac{k_v}{1 - k_v}\,\frac{\tau}{\vartheta} \qquad (\vartheta > \tau). \tag{21}$$

Легко видеть, что если допустить равномерное распределение энергии по степеням свободы, то (20) и (21) переходят в ранее полученные формулы (2), (3), (4) и (5).

По поводу более общих формул (12) и (16), и приближенных формул (20) и (21) полезно заметить следующее.

В общем случае, согласно (12) и (16) γ зависит не только от величин τ и ϑ, характеризующих скорости процессов перераспределения и выделения энергии, но и от коэффициентов перераспределения k_t, k_r, k_v и от отношения $\frac{q}{\varepsilon_0}$.

Пренебрежение ε_0 вносит существенное упрощение. Согласно приближенным формулам (20), (21), γ зависит только от соотношения между τ и ϑ и коэффициента k_v и не зависит от теплового эффекта реакции $Q = q\vartheta$.

Формулы (12), (16), (20), (21) по сути вывода можно было бы применить и для определения тех значений γ, которые имеют место во время течения еще не закончившейся реакции. Однако при такой интерпретации формул мы встречаемся с тем затруднением, что в некоторый момент времени, пока реакция еще не закончилась, коэффициенты k_t, k_r, k_v для канонического состояния в этот момент отличны от тех их значений для конечного момента, которыми определяется процесс перераспределения энергии в целом. Поэтому коэффициент k_t в знаменателе (12) и (16) для момента времени, соответствующего еще не закончившейся реакции, имеет отличное от конечного значение, зависящее от температуры в данный момент и состава смеси с учетом наличия непрореагировавших веществ.

Как уже указывалось в предыдущей работе [1], дальнейшее уточнение расчетов отставания возбуждения должно в первую очередь вестись в направлении учета реальной кинетики реакции. А именно, если реакция идет не с постоянной скоростью, то величина q есть функция времени $q(t)$, которая должна быть внесена в интегралы в (10) и (14).

Для адиабатической реакции за счет роста температуры скорость реакции всегда должна возрастать, во всяком случае в начальный период. Наличие отставания возбуждения, при котором создаются еще более высокие поступательные температуры, должны обусловить еще более быстрый рост скорости реакции. Для теории распространения пламени представляет интерес исследование не вполне адиабатической реакции с учетом отставания возбуждения.

Значения коэффициента отставания возбуждения, определяемые по формулам (12) и (16) для момента окончания реакции, не зависят от промежуточных этапов процесса перераспределения энергии и поэтому формулы (12) и (16) одинаково справедливы и для цепного механизма реакции. Как известно, для большинства цепных реакций скорость реакции, а следовательно, и величина $q(t)$, фигурирующая в наших расчетах, изменяется со временем по экспоненциальному закону, сначала возрастая до максимума и затем уменьшаясь. При таком виде функции $q(t)$ действительные значения коэффициента γ к концу главного периода реакции будут выше вычисленных для области высоких температур по формулам (20) и (21); таким образом, в этом случае формулы (20) и (21) дают нижний предел для отставания возбуждения и достигаемых в процессе взрыва поступательных температур.

Государственный институт
мер и измерительных приборов
Новосибирск

Поступила
7.VII.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

А. Е. Штандель, Журн. физ. хим., 22, 289, 1948.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПАНОЛА В АЦЕТОН НА СЕРЕБРЯНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

С. Я. Пшежецкий и С. А. Каменецкая

Кинетика и механизм реакций каталитического окисления органических соединений является сравнительно мало исследованной областью органического катализа. Вместе с тем широкое распространение этих реакций в природе и технике делает задачу детального их изучения весьма насущной.

Из числа реакций каталитического окисления органических соединений большой интерес представляют процессы, в которых окисление сопровождается отщеплением водорода с образованием двойных связей. К этому виду превращений относится, в частности, окисление спиртов в кетоны и альдегиды молекулярным кислородом.

Хотя исследованию этих реакций в практическом аспекте посвящено много работ [1, 2, 3], их кинетика и механизм оставались неизученными. Фигурирующие в литературе [2, 5] представления о механизме этих реакций базируются отчасти на данных, относящихся к дегидрированию спиртов на окисных катализаторах, а отчасти на данных, характеризующих течение реакций окисления при высоких температурах, и не представляются поэтому достоверными.

Настоящая работа посвящена выяснению кинетики и механизма реакции окисления изопропанола в ацетон молекулярным кислородом на серебряном катализаторе. На этом катализаторе окисление изопропанола в ацетон происходит практически без побочных реакций вплоть до высоких температур [4]; в процессе реакции окисления нельзя ожидать каких-либо фазовых превращений серебра (как, например, меди); кроме того, адсорбционные свойства серебра в отношении кислорода довольно хорошо изучены.

1. Методика эксперимента

Измерение кинетики реакции проводились динамическим методом, в опытах варьировались скорость газового потока и начальные концентрации компонентов. Для исследования применялись смеси воздуха и паров спирта. Для измерений применялся абсолютированный спирт. Измерения проводились в интервале температур от 240 до 340° С*.

Для исследования применялся серебряный катализатор, высаженный на пемзу. Все измерения были проведены с одним образцом катализатора. Реакционный сосуд длиной в 70 см и диаметром 1,2 см был сделан из кварца; большая длина сосуда обеспечивала подогрев газовой смеси до температуры реакции. Катализатор, измельченный в гранулы размером 2—3 мм, помещался на впаянной кварцевой сетке. Высота слоя катализатора составляла 1 см. Измеренный объем промежутков между гранулами составлял $\approx 0{,}5$ см^3. Температура измерялась серебро/константановой термопарой, помещенной в кварцевый капилляр. Спай термопары находился в центре слоя катализатора, показания термопары фиксировались потенциометром с точностью до 0,3° С.

---

* Выше 350° С на кинетику реакции начинают накладываться явления диффузии. Результаты измерений, относящиеся к диффузионной кинетике этой реакции, будут изложены отдельно.

Реакционный сосуд обогревался в вертикальной электрической печи. Терморегулятор поддерживал температуру в зоне катализатора постоянной в пределах 1° С.

Катализатор изготовлялся следующим образом. Гранулированная пемза очищалась кипячением в растворе 10% HNO_3 и дестиллированной воде и промывалась дестиллированной водой до отсутствия следов NO_3'.

Нанесение серебра на пемзу производилось пропитыванием раствором $AgNO_3$. Количество высаженного металлического серебра, определенное анализом фильтрата, составляло 0,35 г на 10 см³ пемзы. Катализатор прокаливался в токе азота при 400°. Конец разложения $AgNO_3$ определялся по отсутствию следов NO_3'.

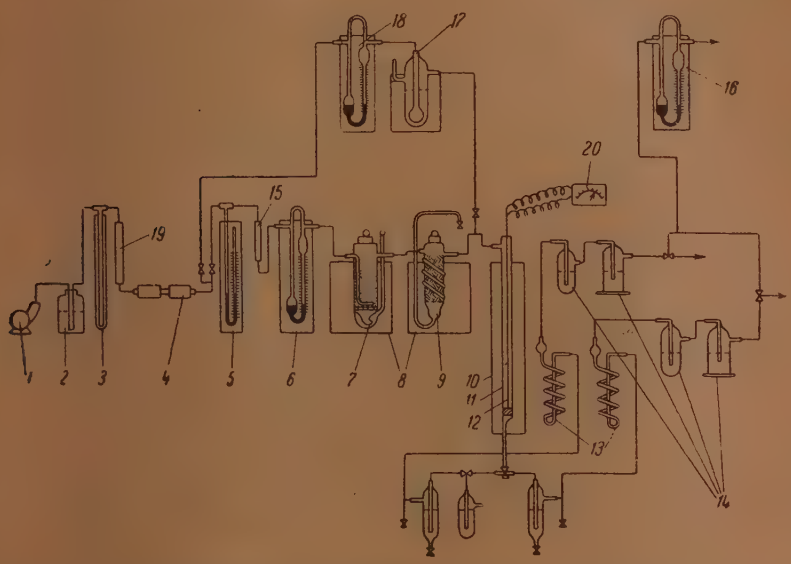


Рис. 1. Схема установки. *1* — воздуходувка, *2* — бутыль со щелочью, *3* — монгстат; *4* — противогазовые коробки; *5* — манометр; *6* — реометр; *7* — испаритель; *8* — термостат; *9* — конденсатор; *10* — трубчатая печь; *11* — реакционный сосуд; *12* — термопара; *13* — спиральные поглотители; *14* — промывные склянки; *15* — колонка с активированным углем; *16* — реометр; *17* — испаритель; *18* — реометр; *19* — колонки с хлоркальцием; *20* — потенциометр

Продажный изопропиловый спирт длительно взбалтывался с активированным углем, после чего отгонялся ацетоп при 80,5° С. Последний длительно кипятился с негашеной известью и затем разгонялся. Отогнанный спирт обрабатывался в течение 48 часов безводным сульфатом меди. Далее спирт разгонялся на ректификационной колонке. Для опытов отбиралась фракция, кипящая при 82° — 82,4° С. Коэффициент преломления абсолютированного спирта был $n_D^{25°} = 1{,}3775$. (По литературным данным коэффициент преломления х. ч. изопропанола $n_D^{25°} = 1.3748$.) Применявшийся в опытах ацетон представлял собой перегнанный х ч. отечественный препарат, с $n_D^{25°} = 1{,}3599$. Схема установки изображена на рис. 1.

Воздух в систему подавался воздуходувкой, очищался и сушился в сосуде со щелочью, колонках с хлористым кальцием и противогазовых коробках; насыщение парами спирта производилось в испарителе, представлявшем собой сосуд, заполненный отмытой пемзой, и работавший на принципе фитиля. Испаритель находился в термостате при температуре, близкой к температуре кипения изопропанола. Насыщенный парами спирта воздух поступал в конденсатор, находившийся в другом термостате и заполненный стеклянной насадкой, в котором конденсировался избыток спирта. Концентрация паров спирта задавалась температурой конденсатора.

Регулирование температуры термостата осуществлялось обычным ртутно-толуловым терморегулятором с электронным реле. Точность регулирования темпе-

ратуры составляла 0,1° С. Для расчета концентраций изопропанола в воздухе использовались данные [9] по упругости пара изопропилового спирта.

Контрольные опыты при различных скоростях воздушного потока показали хорошее соответствие количества изопропанола, рассчитанного по упругости пара, с количеством, определяемым аналитически в поглотительной системе.

Дозировка ацетона и паров воды в соответствующих опытах производилась тем же методом.

Ряд измерений был проведен при пониженных парциальных давлениях спирта и кислорода. Уменьшение парциальных давлений достигалось разбавлением реагирующей смеси азотом, который вводился в реакционную смесь после конденсатора перед реакционным сосудом. Вводимый в реакционную смесь азот очищался таким же образом, как и воздух.

Поглощающим раствором служила охлаждаемая льдом дестиллированная вода. Полнота поглощения контролировалась анализом раствора в контрольной склянке и была полной. Отбор проб газа после поглотительной системы производился в газовые бюретки при постоянном давлении. Содержание ацетона в поглощающих растворах определялось гидроксиламиновым методом [10]. Этот метод позволяет определять ацетон с точностью до 0,0003 гр. Непрореагировавший изопропиловый спирт определялся иодометрически по методу Кассара [11]. Газовый анализ производился в аппарате типа ТИ. Определялись CO, CO_2, O_2 и H_2.

2. Экспериментальные данные

Опыты по варьированию скорости потока

В табл. 1 приведены результаты опытов, в которых варьировалась скорость потока газовой смеси при различных температурах. Опыты проводились при постоянном отношении спирта к кислороду, близком к стехиометрическому, и практически постоянных значениях начальных абсолютных концентраций реагирующих веществ*.

Из сопоставления приведенных в табл. 1 значений начальной и конечной концентраций спирта с концентрацией ацетона видна хорошая сходимость этих величин: почти во всех случаях концентрация ацетона равна разности между начальной и конечной концентрациями спирта с точностью до 1—2%.

Так как эти величины определялись независимыми методами, сходимость данных указывает на удовлетворительную точность дозировки спирта в исходной смеси, а также на полноту поглощения ацетона и непрореагировавшего спирта в поглотительной системе. Произведенные определения указывают на отсутствие побочных реакций и реакций разложения. Анализы показали отсутствие кислотности в поглощающих растворах. Состав газообразных продуктов реакции показывает, что реакции разложения шли в очень малых размерах, так как в продуктах практически отсутствует CO, а CO_2 имеется в пределах одного процента. Как видно из данных, водород в продуктах реакции отсутствует.

Уравнение скорости реакции

Скорость реакции W в условиях вынужденного потока определяется уравнением

$$\frac{d(vC)}{SdX} = W, \tag{1}$$

где C — переменная концентрация одного из реагирующих компонентов, X — координата, измеряющая длину слоя, S — свободное сечение слоя, v — скорость потока в см³/сек в условиях опыта, проходящего через все свободное сечение.

* Вследствие экзотермичности реакции и больших разогревов интервал варьирования значений скорости потока был ограничен.

В общем случае v является переменной величиной, зависящей от стехиометрии реакции и степени превращения. Соответственно стехиометрическому уравнению реакции

$$(CH_3)_2CHOH + \frac{1}{2}O_2 = (CH_3)_2CO + H_2O,$$

учитывая наличие в исходной смеси азота, получаем следующую зависимость для переменной скорости потока

$$v = v_н\left(1 + N^0_{сп}\frac{\alpha}{2}\right), \tag{2}$$

где $v_н$ — начальная скорость потока, $N^0_{сп}$ — молярная доля спирта в исходной смеси, α — степень превращения спирта.

Оценим максимальное относительное изменение скорости потока для опытов, приведенных в табл. 1.

При 300° начальная молярная доля спирта равна $\frac{6\cdot10^{-3}}{21{,}2\cdot10^{-3}} = 0{,}282$. Максимальная степень превращения в условиях этих опытов $\alpha = 0{,}22$. Подставляя эти значения в уравнение (2), получим $\frac{v}{v_н} = 1 + 0{,}031$.

Таким образом, изменение скорости потока в условиях этих опытов является пренебрежимо малым и можно принять $v = v_н$. При этом уравнение (1) переходит в

$$\frac{v}{S}\cdot\frac{dC}{dX} = W. \tag{3}$$

Пусть C обозначает переменную концентрацию ацетона. Тогда $C = C^0_{сп}\alpha$, где $C^0_{сп}$ начальная концентрация спирта, и уравнение (3) преобразуется в

$$\frac{d\alpha}{dX} = \frac{S}{vC^0_{сп}}\cdot W. \tag{4}$$

Опытные данные, приведенные в табл. 1, удовлетворяют следующему уравнению:

$$\frac{d\alpha}{dX} = \frac{S\cdot k}{v\sqrt{C^0_{сп}}}\,\frac{1-\alpha}{\sqrt{\alpha}} \tag{5}$$

или в интегрированной форме

$$F(\alpha) = -2\sqrt{\alpha} + \ln\frac{(1-\alpha)}{(1-\sqrt{\alpha})^2} = \frac{kSX}{v\sqrt{C^0_{сп}}}. \tag{6}$$

В 8 столбце табл. 1 приведены значения $F(\alpha)$, а в 9 столбце константы скорости реакции, рассчитанные по уравнению (6).

Вычисленные значения констант сохраняют удовлетворительное постоянство, откуда следует соответствие опытных данных уравнению (5). Так как $C_{сп} = C^0_{сп}(1-\alpha)$, а $C_{ац} = C_{H_2O} = C^0_{сп}\alpha$, то уравнение (5) эквивалентно следующему

$$\frac{vdC_{ац}}{SdX} = k\frac{C_{сп}}{\sqrt{C_{по}}}, \tag{7}$$

Таблица 1

Скорость потока в реакторе v см³/сек	Степень превращения спирта α	Концентрация спирта при условиях опыта моли/литр		Концентрация кислорода при условиях опыта моли/литр		Концентрация ацетона при условиях опыта моли/литр $C_{ац} \cdot 10^3$	Состав газообразных продуктов реакции в % об.					$F(\alpha)$	$k \cdot 10^3$
		$C^0_{сп} \cdot 10^3$	$C^{кон}_{сп} \cdot 10^3$	$C^0_{O_2} \cdot 10^3$	$C^{кон}_{O_2} \cdot 10^3$		O_2	N_2	H_2	CO_2	CO		
					$t = 240°C$								
1,03	0,110	6,56	—	3,64	3,26	0,72	18,5	81,2	0	0,3	0	0,0260	0,137
1,67	0,080	6,34	5,66	3,66	3,44	0,50	19,4	80,2	0,2	0,2	0	0,0158	0,135
1,67	0,082	6,46	5,91	3,66	3,39	0,53	19,0	80,9	0	0,1	0	0,0161	0,137
1,97	0,072	6,31	—	3,64	3,34	0,47	19,3	80,5	0	0,2	—	0,0140	0,142
2,64	0,046	6,34	6,05	3,67	3,48	0,29	19,6	80,2	0	0,2	0	0,0080	(0,107)
													$k_{ср} = 0,138 \cdot 10^{-3}$
					$t = 260°C$								
1,35	0,142	6,10		3,52	3,01	0,87	17,6	82,2	0	0,2	0	0,0380	0,254
1,77	0,117	6,16	—	3,50	3,08	0,72	18,2	81,6	0	0,2	0	0,0288	0,254
2,40	0,106	6,10	—	3,48	3,15	0,65	18,6	81,2	0	0,2	0	0,0247	0,293
2,37	0,097	6,14	—	3,51	3,20	0,60	18,9	80,8	0	0,3	0	0,0210	0,245
3,04	0,072	6,14	—	3,50	3,28	0,44	19,5	80,3	0	0,2	0	0,0140	(0,218)
													$k_{ср} = 0,261 \cdot 10^{-3}$
					$t = 280°C$								
1,84	0,167	5,92	—	3,40	2,76	1,00	16,8	82,4	0,4	0,4	0	0,0508	0,497
2,12	0,165	5,95	4,83	3,40	2,74	0,98	16,7	82,6	0,5	0,2	0	0,0496	0,514
2,48	0,154	6,00	—	3,40	2,89	0,92	17,7	82,2	0	0,1	0	0,0430	0,520
3,17	0,132	5,98	4,70	3,37	2,97	0,79	18,2	81,5	0	0,3	0	0,0340	0,550
3,18	0,131	5,97	—	3,40	2,90	0,78	17,8	81,9	0	0,3	0	0,0330	0,510
3,28	0,127	5,85	—	3,33	2,91	0,75	18,4	81,1	0	0,5	0	0,0310	0,497
													$k_{ср} = 0,510 \cdot 10^{-3}$
					$t = 300°C$								
1,85	0,217	5,85	4,52	3,32	2,68	1,26	17,1	81,6	0,5	0,8	0	0,0760	(0,681)
2,18	0,214	5,70	4,30			1,22						0,0750	(0,78)
2,64	0,208	5,85	4,58	3,26	2,68	1,22	17,0	82,7	0	0,3	0	0,0740	0,945
3,31	0,188	5,70	4,50	3,24	2,35	1,08	15,0	82,3	0,3	2,4	0	0,0620	0,980
4,36	0,154	5,70	—	3,30	2,60	0,88	15,0	81,7	0	3,3	0	0,0430	0,895
													$k_{ср} = 0,940 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

Начальная концентр. спирта в услов. опыта $C^{\circ}_{сп} \cdot 10^3$ моль/литр	Начальная концентрация кислорода в усл. опыта $C^{\circ}_{O_2} \cdot 10^3$ моль/литр	Концентр. ацетона в усл. опыта $C_{кон\,ац} \cdot 10^3$ моль/литр	Скорость потока в услов. опыта v см³/сек	Степень превращения спирта α	$F(\alpha)$	$k \cdot 10^3$
			$t = 280°C$			
1,44	4,35	0,46	1,36	0,322	0,1530	0,536
1,45	4,36	0,39	1,70	0,268	0,1108	(0,453)
1,45	4,35	0,33	2,44	0,230	0,0870	0,512
5,92	3,40	1,00	1,84	0,167	0,0508	0,470
5,95	3,40	0,99	2,12	0,165	0,0496	0,514
6,00	3,40	0,92	2,48	0,154	0,0430	0,520
						$k_{ср} = 0,502 \cdot 10^{-3}$
			$t = 340°C$			
1,35	3,86	0,97	1,50	0,720	0,8200	2,858
1,35	3,86	0,90	1,87	0,670	0,6660	2,892
1,37	3,85	0,85	2,81	0,625	0,5600	(3,695)
5,44	3,03	1,87	2,75	0,345	0,1725	2,225
5,44	3,03	1,74	3,40	0,320	0,1510	2,395
5,44	3,03	1,58	4,50	0,292	0,1278	2,679
7,50	2,57	2,59	2,27	0,346	0,1734	2,160
7,55	2,59	2,54	2,82	0,336	0,1648	2,549
7,60	2,59	1,93	4,12	0,253	0,1000	2,279
						$k_{ср} = 2,504 \cdot 10^{-3}$

где $C_{пр}$ означает концентрацию одного из продуктов реакции. Из уравнения (7) следует, что реакция окисления спирта на серебре характеризуется торможением продуктами реакции.

Варьирование начальной концентрации спирта

Зависимость степени превращения от начальной концентрации спирта изображена на рис. 2. Данные относятся к температуре 200° С.

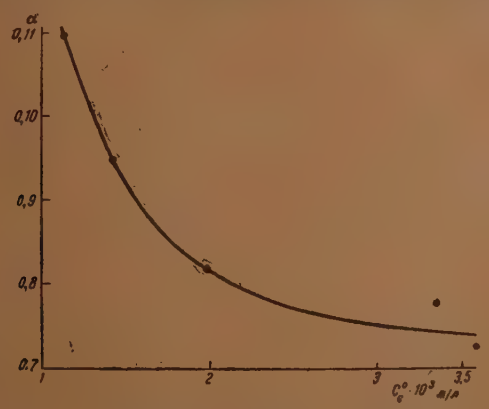


Рис. 2. Зависимость степени превращения от начальной концентрации изопропилового спирта $t = 200°$ С, $v = 0,075$ см³/сек

Опыты проводились при постоянной скорости потока. Падение степени превращения с ростом начальной концентрации спирта соответствует уравнению (7) и, следовательно, указывает на тормозящее действие продуктов реакции.

В табл. 2 приведены данные, относящиеся к одновременному варьированию концентрации спирта и кислорода. Эти данные рассчитывались по уравнению (6). В графе 6 приведены величины $F(\alpha)$, согласно уравнению (6), в графе 7— вычисленные значения константы скорости реакции. Постоянство рассчитанных значений константы скорости указывает, что данные, полученные при варьировании начальных концентраций компонентов, соответствуют уравнению (7), т. е. при избытке кислорода скорость реакции практически не зависит от его концентрации.

Среднее значение константы скорости реакции при 280° С, полученное в этой серии опытов ($k_{ср} = 0{,}502 \cdot 10^{-3}$), хорошо согласуется со средним значением константы скорости, полученной при варьировании скорости потока при постоянной концентрации и приведенной в табл. 1 ($k_{ср} = 0{,}510 \cdot 10^{-3}$).

Варьирование начальной концентрации паров воды и ацетона

Для проверки вывода о торможении скорости реакции продуктами и определения того, какой из продуктов реакции оказывает тормозящее действие, были проведены опыты с добавлением в исходную смесь паров воды. Опыты проводились при температуре 280°.

В табл. 3 приведены результаты опытов, в которых варьировалось содержание паров воды в исходной смеси. Во всех опытах, кроме последнего, скорость потока в реакторе сохранялась практически постоянной, как это видно из данных, приведенных в 1 столбце. Из данных видно, что изменение содержания воды в начальной смеси не сказывается на степени превращения. Последний опыт был проведен в условиях преобладающего избытка воды (93%); этот опыт велся при большой скорости потока — 43,1 см³/сек. Степень превращения в этом опыте снизилась только в той мере, в какой это соответствует происшедшему сокращению времени контакта.

Все результаты этой серии опытов хорошо укладываются в уравнение (6), в том числе и последний опыт, как это видно из рассчитанных по уравнению (6) значений константы скорости реакции.

Таблица 3

Температура 280°С

Скорость потока в услов. опыта v см³/сек	Начальная концентр. спирта в усл. опыта $C_{сп} \cdot 10^3$ $\frac{моль}{литр}$	Состав исходной смеси в % об.				Степень превращения спирта α	Концентрация ацетона в усл. опыта $C_{ац} \cdot 10^3$ $\frac{моль}{литр}$	$F(\alpha)$	$k \cdot 10^3$
		N_2	O_2	C_2H_5O	H_2O				
3,28	5,85	57,5	15,3	27,2	0	0,1275	0,75	0,031	0,497
3,18	5,50	59,0	15,8	24,2	1,0	0,1450	0,80	0,041	0,610
3,09	5,46	59,8	15,9	22,2	2,1	0,1395	0,76	0,036	0,490
3,05	4,40	50,5	16,1	20,2	3,2	0,1455	0,64	0,042	0,540
43,10	0,21	4,1	1,0	1,9	93,0	0,0465	0,01	0,008	0,456

$k_{ср} = 0{,}518 \cdot 10^{-3}$

Таблица 4

Температура 280°С

Скорость потока в услов. опыт а v см³/сек	Начальная концентрация спирта в услов. опыта $C^0_{сп} \cdot 10^3$ моль/литр	Состав исходной газовой смеси в % об.				Степень превращения спирта α	$\delta = \frac{C^0_{ац}}{C^0_{сп}}$	$F(\alpha, \delta)$	$k \cdot 10^3$
		N_2	O_2	C_3H_8O	C_3H_6O				
3,17	5,98	58,0	15,5	26,5	0	0,1320	0	0,034	0,550
3,48	5,60	57,7	15,4	25,6	1,3	0,1190	0,052	0,036	0,595
3,23	5,47	58,0	15,3	24,9	1,8	0,0955	0,074	0,036	0,541
3,46	5,55	57,1	15,2	25,0	2,7	0,0876	0,108	0,036	0,590
3,71	5,70	57,6	15,2	24,2	3,0	0,0864	0,123	0,034	0,604
3,43	5,50	56,5	15,0	24,9	3,6	0,0690	0,143	0,036	0,575

$k_{ср} = 0,575 \cdot 10^{-3}$

Среднее значение константы скорости в этих опытах ($0,518 \cdot 10^{-3}$) хорошо согласуется со средними значениями констант скорости, полученных в предыдущих двух сериях при 280° и приведенных выше. Из этих опытов следует, что в этих условиях пары воды не тормозят скорости реакции.

В опытах по варьированию начальной концентрации ацетона скорость потока в реакторе, концентрация спирта и кислорода были практически постоянными. Начальная концентрация ацетона варьировались в пределах от 0 до 3,6% (объемных). Результаты измерений приведены в табл. 4.

Из приведенных данных следует наличие сильной зависимости степени превращения от концентрации ацетона в исходной смеси.

Расчет данных производился по уравнению (6), видоизмененному с учетом наличия ацетона в исходной смеси следующим образом.

В опытах с добавкой ацетона наличная концентрация ацетона в произвольном сечении слоя равна сумме концентраций введенного ацетона и образовавшегося при реакции, т. е. $C_{ац} = C^0_{ац} + \alpha C^0_{сп}$, где $C^0_{ац}$ — концентрация ацетона в исходной смеси, $C^0_{сп}$ — начальная концентрация спирта, α — степень превращения спирта.

Введя величину $\delta = \frac{C^0_{ац}}{C^0_{сп}}$, получим

$$C_{ац} = C^0_{сп}(\alpha + \delta). \tag{8}$$

Вводя (8) в уравнение (7) и заменяя $C_{сп} = C^0_{сп}(1 - \alpha)$, получим

$$\frac{v}{S} \cdot \frac{d(C^0_{сп}\alpha)}{dX} = k \frac{1 - \alpha}{\sqrt{\alpha + \delta}} \sqrt{C^0_{сп}}. \tag{9}$$

Интегрирование (9) дает

$$F(\alpha, \delta) = \frac{kXS}{v\sqrt{C^0_{сп}}} = -2\sqrt{\alpha + \delta} + 2\sqrt{\delta} + \sqrt{1 + \delta} \ln(1 - \alpha) \frac{(\sqrt{1 + \delta} - \sqrt{\delta})^2)^2}{(\sqrt{1 + \delta} - \sqrt{\alpha + \delta})^2} \tag{10}$$

В графе 8 приведены значения константы скорости реакции, вычисленные по уравнению (10). Из постоянства значений константы сле-

дует, что полученные в этих опытах данные описываются уравнением (10) и, следовательно, удовлетворяют уравнению (7), в котором в знаменателе стоит концентрация ацетона в степени 0,5. Полученное при этих измерениях среднее значение константы скорости согласуется с соответствующими значениями, полученными в других сериях. Из изложенного следует, что скорость реакции окисления изопропилового спирта при избытке кислорода выше стехиометрии выражается уравнением

$$\frac{v}{S}\frac{dC_{\text{ац}}}{dX} = k\frac{C_{\text{сп}}}{\sqrt{C_{\text{ац}}}}, \tag{11}$$

т. е. практически не зависит от концентрации кислорода.

Варьирование начальной концентрации кислорода

В табл. 5 приводятся результаты измерений скорости реакции, при которых варьировалась начальная концентрация кислорода при постоянной концентрации спирта, превышающей стехиометрическую. Варьирование концентрации кислорода осуществлялось разбавлением воздуха азотом.

При концентрациях кислорода, меньших стехиометрической, скорость реакции становится пропорциональной концентрации кислорода и перестает зависеть от концентрации спирта. Расчет экспериментальных данных показывает, что для этой области концентраций выполняется следующее кинетическое уравнение.

$$-\frac{dC_{O_2}}{dX} = \frac{S}{v}k\frac{C_{O_2}}{\sqrt{C_{\text{ац}}}}. \tag{12}$$

Вычисление констант из экспериментальных данных производилось следующим образом.

Введя степень превращения кислорода $\alpha_{O_2} = \frac{C^0_{O_2} - C_{O_2}}{C^0_{O_2}}$ в уравнение (12) и учитывая, что $C_{\text{ац}} = 2\alpha_{O_2}\cdot C^0_{O_2}$, получаем

$$-\frac{d(1-\alpha_{O_2})}{dX} = \frac{S}{v}k\frac{(1-\alpha_{O_2})}{\sqrt{2}\sqrt{C^0_{O_2}}\sqrt{\alpha_{O_2}}}; \tag{13}$$

интегрирование (13) дает

$$\frac{SkX}{v\sqrt{2}\sqrt{C^0_{O_2}}} = -2\sqrt{\alpha_{O_2}} + \ln\frac{(1-\alpha_{O_2})}{(1-\sqrt{\alpha_{O_2}})^2} = F(\alpha_{O_2}); \tag{14}$$

полагая, как и ранее, $SX = 0{,}5$, получаем

$$k = \frac{F(\alpha_{O_2})\,v\sqrt{2}\sqrt{C^0_{O_2}}}{0{,}5}. \tag{15}$$

Величины k, приведенные в последнем столбце табл. 5, вычислялись по уравнению (15). Средние константы скорости, полученные в этой серии измерений, хорошо согласуются с величинами, полученными при варьировании скорости потока и концентрации других компонентов.

Таким образом, вблизи точки стехиометрии происходит кажущееся изменение порядка реакции: при недостатке спирта реакция имеет первый порядок по спирту, при недостатке кислорода — первый порядок по кислороду. Торможение ацетоном имеет место для всей области концентраций обоих компонентов, причем закон торможения одинаков.

Таблица 5

Скорость потока см³/сек в реакторе	Состав исходной смеси (мол. доли)			Степени превращения		$C_{сп}/C_{O_2}$	Состав газообразн. продуктов реакции в % об.				Начальная концентрация кислорода $C^0_{O_2}\cdot 10^4$ моль/литр	$F(\alpha)$	$k\cdot 10^3$
	O_2	N_2	$(CH_3)_2CHOH$	спирта $\alpha_{сп}$	кислор α_{O_2}		CO_2	O_2	H_2	CO			
						$t = 280°$ C							
3,11	0,155	0,585	0,260	0,130	0,109	1,68	0,4	18,4	0,4	—	3,43	0,0249	0,404
3,11	0,155	0,585	0,260	0,132	0,111	1,68	0,3	18,8	0,3	—	3,43	0,0264	0,415
3,04	0,155	0,585	0,260	0,128	0,105	1,63	—	—	—	—	3,50	0,0244	0,400
3,06	0,156	0,588	0,256	0,124	0,102	1,63	—	19,3	0,4	—	3,50	0,0231	0,361
3,09	0,117	0,628	0,255	0,158	0,172	2,18	0,2	13,5	0,5	—	2,58	0,0532	(0,750)
3,09	0,116	0,628	0,256	0,134	0,147	2,20	0,2	13,6	0,4	—	2,57	0,0404	0,567
3,04	0,103	0,641	0,256	0,122	0,152	2,48	0,1	11,8	0,1	—	2,27	0,0425	0,552
3,08	0,092	0,651	0,257	0,118	0,165	2,79	0,1	10,5	0,2	—	2,03	0,0496	0,616
3,09	0,078	0,666	0,256	0,105	0,171	3,27	0,0	8,8	0,4	—	1,72	0,0529	0,609
3,04	0,078	0,666	0,256	0,106	0,173	3,27	—	8,7	0,4	—	1,72	0,0541	0,611
3,06	0,078	0,666	0,256	0,106	0,174	3,27	0,6	8,8	0,3	—	1,72	0,0547	0,622
3,06	0,053	0,691	0,256	0,087	0,210	4,85	—	6,0	0,5	—	1,16	0,0740	0,694
3,09	0,039	0,705	0,256	0,070	0,231	6,56	—	4,1	0,9	—	0,86	0,0876	0,706
3,05	0,032	0,711	0,257	0,058	0,231	8,00	0,2	3,5	0,5	—	0,71	0,0876	0,636
3,05	0,032	0,711	0,257	0,062	0,248	8,00	0,3	3,4	0,4	—	0,71	0,0866	0,701
3,06	0,032	0,711	0,257	0,054	0,216	8,00	0,3	3,4	0,5	—	0,71	0,0776	0,566
3,08	9,022	0,721	0,257	0,041	0,246	11,00	0,2	2,3	0,5	—	0,48	0,0966	0,582
						$t = 340°$ C							$k_{ср} = 0,622\cdot 10^{-3}$
3,40	0,156	0,590	0,254	0,309	0,252	1,63	0,6	15,8	0,8	—	3,11	0,1000	1,700
3,40	0,156	0,590	0,254	0,314	0,256	1,63	0,7	15,8	0,5	—	3,11	0,1030	1,745
3,40	0,156	0,587	0,257	0,301	0,248	1,65	—	—	—	—	3,11	0,0975	1,655
3,39	0,156	0,587	0,257	0,298	0,246	1,65	1,2	14,3	0,3	—	3,11	0,0966	1,650
3,39	0,117	0,629	0,254	0,267	0,290	2,17	0,3	12,0	0,3	—	2,33	0,1270	1,870
3,34	0,117	0,626	0,257	0,271	0,298	2,20	0,3	12,0	0,3	—	2,33	0,1327	1,918
3,39	0,103	0,643	0,254	0,250	0,308	2,46	0,2	10,0	0,5	—	2,04	0,1404	1,925
3,34	0,103	0,638	0,259	0,245	0,308	2,51	0,9	9,0	0,3	—	2,04	0,1404	1,900
3,39	0,093	0,654	0,253	0,233	0,318	2,73	0,2	9,0	0,5	—	1,84	0,1492	1,955
3,34	0,093	0,650	0,257	0,263	0,364	2,77	0,3	8,5	0,2	—	1,84	0,1902	2,450
3,40	0,078	0,665	0,257	0,206	0,339	3,29	0,4	7,0	0,3	—	1,55	0,1672	2,010
3,32	0,078	0,665	0,257	0,205	0,338	3,30	0,4	7,2	0,6	—	1,55	0,1664	1,955
3,32	0,078	0,665	0,257	0,243	0,400	3,30	0,4	7,0	0,5	—	1,55	0,2279	2,650
3,39	0,053	0,694	0,253	0,153	0,362	4,74	0,2	4,5	1,0	—	1,05	0,1882	1,860
3,34	0,053	0,690	0,257	0,173	0,415	4,80	—	—	—	—	1,06	0,2455	2,400
3,34	0,053	0,688	0,259	0,172	0,417	4,85	0,3	4,5	0,2	—	1,06	0,2481	2,430
3,40	0,039	0,704	0,257	0,129	0,425	6,60	—	3,1	0,2	—	0,77	0,2560	2,170
													$k_{ср} = 2,115\cdot 10^{-3}$

Представлялось существенным проверить, не меняется ли характер кинетики при варьировании абсолютных величин концентраций спирта и кислорода при постоянном их отношении.

Были проведены опыты, в которых варьировались абсолютные концентрации обоих компонентов при отношениях $\frac{C^0_{сп}}{C^0_{O_2}} = 5$ и $\frac{C^0_{сп}}{C^0_{O_2}} = 1,65$. Результаты измерений приведены в табл. 6. Данные рассчитывались по уравнению (12). Как видно из вычисленных значений констант, оба уравнения хорошо выполняются.

Таблица 6

в см³/сек в реакторе	Состав исходной смеси (мол. доли)			Степени превращения		Состав выходящ. газа в %				$C^0_{O_2}\cdot10^3$ моль/литр	$C^0_{сп}\cdot10^3$ моль/литр	$F(\alpha_{O_2})$	$k\cdot10^3$
	$(CH_3)_2CHOH$	O_2	N_2	спирта $\alpha_{сп}$	кислорода α_{O_2}	CO_2	O_2	H_2	CO				
3,34	0,51	0,10	0,39	0,056	0,140	0,7	17,5	0,4	—	2,26	11,30	0,0380	0,550
3,33	0,40	0,08	0,52	0,063	0,156	0,5	11,4	0,4	—	1,76	8,84	0,0452	0,566
3,31	0,40	0,08	0,52	0,058	0,145	0,7	11,5	0,6	—	1,76	8,84	0,0396	0,494
3,33	0,30	0,06	0,64	0,065	0,162	0,5	7,2	0,3	—	1,32	6,60	0,0477	0,517
3,35	0,20	0,04	0,76	0,087	0,217	—	—	—	—	0,88	4,41	0,0768	(0,680)
3,35	0,20	0,04	0,76	0,082	0,205	0,7	4,0	0,8	—	0,88	4,41	0,0683	0,611

$k_{ср} = 0{,}548\cdot10^{-3}$

Энергия активации

В табл. 7 сведены средние константы скорости реакции для разных температур, полученные из различных серий измерений.

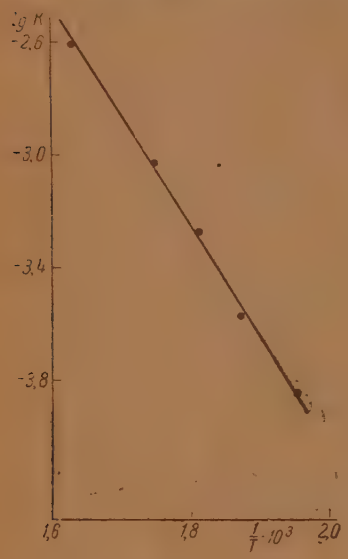


Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$

Таблица 7

t °C	$k_{ср}\cdot10^3$	$k_0\cdot10^{-4}$
240	0,137	1,77
260	0,261	1,76
280	0,510; 0,575; 0,518; 0,502; 0,622	1,82
300	0,940	1,87
340	2,504	1,58

$k^*_{ср} = 1{,}75\cdot10^4$

На рис. 3 приведен график $\lg k - \frac{1}{T}$, рассчитанный из значений констант, приведенных в табл. 7. Энергия активации, вычисленная из наклона прямой, равна 19 000 кал. Значения предэкспоненциального фактора, рассчитанные с данным значением энергии активации, приведены в третьем столбце табл. 7.

3. Механизм реакции

Отсутствие каких-либо указаний на заметную активированную адсорбцию спиртов на серебре и, в частности, как показали наши опыты, весьма слабо протекающий процесс дегидрирования их на металлическом серебре в атмосфере инертного газа делают вероятным предположение о том, что реакция происходит при адсорбции (или соударении) молекул спирта на адсорбированном кислороде, аналогично реакциям

окисления водорода и окиси углерода на этом катализаторе [6, 13, 17]. С этим согласуется также установленный нами первый порядок реакции по спирту при концентрациях последнего, меньших стехиометрической. В этом случае механизм реакции, а следовательно, и ее кинетика будут целиком определяться свойствами адсорбированного кислорода.

Наиболее детальную характеристику этих свойств дают электрохимические исследования серебряного электрода. Кривые заряжения серебряного электрода, полученные Веселовским [16] и Раковым [7], указывают на широкую энергетическую неоднородность кислородной пленки, характеризующуюся примерно логарифмической изотермой адсорбции. Однако, как показал Раков [7], предварительная термическая обработка серебряного электрода в атмосфере кислорода при температурах 150—250° С приводит к появлению на поляризационных кривых почти горизонтальных площадок, лежащих при потенциалах, отличающихся на 0.2—0.3 V от равновесного кислородного потенциала. Эти площадки указывают на существование слабо связанного, энергетически однородного кислорода. Степень покрытия поверхности электрода таким кислородом достигает 40—50% всей истинной поверхности. Этому типу адсорбированного кислорода можно приписать [16] перекисную форму связи с металлом (т. е. не сопровождающуюся диссоциацией молекулы на атомы). Остальная часть поверхности покрыта более прочно связанным кислородом, значительная часть которой снимается при значениях потенциала, близких к водородному. Эта форма адсорбированного кислорода, вероятно, соответствует связи типа Ag_2O [7].

Исходя из наличия указанных двух форм адсорбированного кислорода, можно предположить, что реакция окисления спиртов может протекать по следующим двум различным механизмам:

1) На крепко связанном кислороде отщепление водорода будет сопровождаться рекомбинацией атомов последнего в молекулу аналогично реакциям дегидрирования на окисных катализаторах.

2) На слабо связанном кислороде процесс отщепления водорода не будет сопровождаться рекомбинацией атомов в молекулу, но будет вести к образованию воды.

Если количество слабо связанного кислорода сравнительно велико, то реакция, очевидно, будет итти преимущественно по второму механизму, и мы не будем наблюдать в газовой фазе свободного водорода (или будем наблюдать лишь его следы). Такого рода процесс мы, очевидно, и имели в исследованной области температур.

Как показали измерения Ракова, с повышением температуры обработки серебра относительное количество крепко связанного кислорода увеличивается; возрастает также среднее значение потенциала, при котором происходит снятие кислородной пленки. Исходя из этого, можно полагать, что с ростом температуры должен возрастать удельный вес дегидрогенизационного механизма в процессе окисления, что должно приводить к возрастанию количества водорода в продуктах реакции *.

* Для выяснения размеров реакции прямого дегидрирования спирта на металле мы провели опыты по дегидрированию спирта в токе азота на том же образце катализатора при температуре 440°. Были получены следующие результаты.

Скорость потока см³/сек	Степень превращения α	Содерж. водор. в газообразн. продуктах
2,0	0.0396	1.1%
1,9	0,0417	1.2%

Из сопоставления приведенных данных с данными, приведенными в табл. 3, следует, что дегидрирование на металлическом серебре протекает во много раз медленнее, чем окисление при тех же условиях.

Торможение реакции ацетоном может происходить либо вследствие адсорбции ацетона на серебре и вытеснения с поверхности катализатора кислорода, либо вследствие адсорбции ацетона на кислородной пленке.

Для выяснения характера адсорбции ацетона были проведены опыты, в которых ацетон добавлялся к исходной смеси при различных соотношениях между концентрациями спирта и кислорода и при различных их абсолютных значениях. В табл. 8 приведены результаты измерений при избытке спирта, в табл. 9 — при малых значениях абсолютных концентраций спирта и кислорода. В последней графе приведены значения констант скорости реакции, рассчитанных по уравнениям (11) и (12).

Таблица 8

Скорость потока в реакторе v см³/сек	Состав исходной смеси (мол. доли)				Степени превращения		$C^0_{O_2}\cdot 10^3$ моль/литр	$\delta = \frac{C^0_{ац}}{2C^0_{O_2}}$	Состав выход. газа в % об.				F (α, δ')	$k\cdot 10^3$
	O_2	N_2	спирт	ацетон	спирта $\alpha_{сп}$	кислорода α_{O_2}			CO_2	O_2	H_2	CO		
					$t = 280°$ C									
3,41	0,102	0,386	0,512	—	0,0538	0,1345	2,26	—	0,3	18,5	0,1	—	0,0356	0,519
3,42	0,102	0,386	0,512	—	0,0536	0,1340	2,26	—	0,7	18,5	0,3	—	0,0356	0,529
3,52	0,104	0,391	0,486	0,019	0,0407	0,0950	2,30	0,098	0,2	19,4	0,1	—	0,0370	0,560
3,46	0,102	0,386	0,496	0,016	0,0413	0,1000	2,26	0,079	0,5	19,2	0,1	—	0,0366	0,541
3,52	0,104	0,393	0,479	0,024	0,0394	0,0900	2,29	0,123	0,2	19,4	0,1	—	0,0340	0,513
3,57	0,104	0,391	0,480	0,025	0,0371	0,0856	2,30	0,130	0,3	19,5	0,2	—	0,0330	0,506
3,14	0,104	0,387	0,478	0,031	0,0367	0,0840	2,29	0,160	0,2	19,5	0,1	—	0,0410	0,542
2,95	0,104	0,392	0,467	0,037	0,0295	0,0662	2,29	0,179	0,1	19,9	0,1	—	0,0406	0,512
					$t = 340$ °C								$k_{ср} = 0,527\cdot 10^{-3}$	
3,48	0,102	0,388	0,510	—	0,1385	0,3470	2,03	—	0,6	13,8	0,3	—	0,1743	2,435
3,47	0,101	0,394	0,505	—	0,1470	0,3680	2,01	—	0,7	13,5	0,3	—	0,1940	2,695
3,62	0,105	0,396	0,474	0,025	0,1265	0,2840	2,10	0,116	0,6	15,8	0,1	—	0,1420	2,100
3,54	0,105	0,395	0,472	0,028	0,1100	0,2480	2,10	0,133	0,6	16,7	0,2	—	0,1460	2,110
3,59	0,105	0,395	0,470	0,030	0,1110	0,2470	2,08	0,142	0,5	17,0	0,2	—	0,1540	2,248
3,76	0,111	0,417	0,430	0,042	0,1130	0,2200	2,20	0,189	0,7	16,5	0,1	—	0,1346	2,139
					$t = 280°$ C								$k_{ср} = 2,287\cdot 10^{-3}$	
3,43	0,077	0,786	0,137	—	0,3640	0,3240	1,49	—	0,3	6,0	0,2	—	0,1900	2,139
3,69	0,089	0,768	0,119	0,024	0,2680	0,1740	1,75	0,203	0,3	8,5	0,1	—	0,2380	2,701
3,62	0,087	0,771	0,115	0,027	0,2440	0,1630	1,73	0,235	0,4	8,5	0,1	—	0,1860	2,041
3,67	0,085	0,760	0,114	0,041	0,2360	0,1570	1,69	0,360	0,4	8,6	0,2	—	0,1900	2,110
													$k_{ср} = 2,247\cdot 10^{-3}$	

Как видно из величин констант, эти уравнения хорошо выполняются, и средние значения констант соответствуют величинам, приведенным в табл. 7. Эти результаты указывают на то, что закон торможения реакции ацетоном сохраняется независимо от соотношения между концентрациями компонентов и их абсолютных значений, что говорит в пользу представления об адсорбции ацетона на кислородной пленке.

Вывод кинетического уравнения реакции и его проверка

Изложенным представлениям о механизме реакции соответствует следующая схема*:

1. $O_2 + K \xrightarrow{k_1} [O_2]K$

2. $(CH_3)_2CHOH + [O_2]K \xrightarrow{k_2} (CH_3)_2CO + H_2O + K$

3. $(CH_3)_2CO + [O_2]K \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} [(CH_3)_2CO][O_2]K$

Обозначим долю поверхности, не занятую активным кислородом, θ^0, долю поверхности активного кислорода, занятую ацетоном, $\theta_{O_2}^{ац}$ и долю поверхности, занятую свободным активным кислородом, θ_{O_2}. Степень заполнения поверхности кислорода адсорбированным спиртом можно принять равной нулю, так как взаимодействие спирта с кислородом протекает, очевидно, намного быстрее, чем его адсорбция. Тогда

$$\theta_{O_2} + \theta_{O_2}^{ац} + \theta^0 = 1. \tag{16}$$

Предполагая, согласно сказанному, активную поверхность адсорбированного кислорода однородной, получим для скорости реакции

$$-\frac{vdC_{сп}}{SdX} = k_2\theta_{O_2}C_{сп} \tag{17}$$

и для скорости активированной адсорбции кислорода

$$-\frac{vdC_{O_2}}{SdX} = k_1\theta^0 C_{O_2}. \tag{18}$$

Условия стационарности:

$$\begin{gathered} k_1\theta^0 C_{O_2} = \frac{1}{2}k_2\theta_{O_2}C_{сп}, \\ k_3\theta_2 C_{ац} = k_4\theta_{O_2}^{ац}. \end{gathered} \tag{19}$$

Из (19) получаем

$$\begin{gathered} \theta_{O_2}^{ац} = \frac{k_3}{k}\theta_{O_2}C_{ац}, \\ \theta^0 = \frac{1k_2}{2k_1}\theta_{O_2}\frac{C_{сп}}{C_{O_2}}. \end{gathered} \tag{20}$$

Из (20) и (16) имеем

$$\theta_{O_2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{2k_1}\frac{C_{сп}}{C_{O_2}} + \frac{k_3}{k_4}C_{ац}}. \tag{21}$$

---

* Квадратными скобками обозначено адсорбированное состояние, К обозначает катализатор.

Подставляя (21) в (17), получим окончательно*

$$-\frac{vdC_{сп}}{SdX} = k_2 \frac{C_{сп}}{1 + \frac{k_2}{2k_1}\frac{C_{сп}}{C_{O_2}} + \frac{k_3}{k_4}C_{ац}}. \qquad (22)$$

Вычисление значений k_1, k_2 и $\frac{k_3}{k_4}$ было произведено графически из данных по варьированию скорости потока, приведенных в табл. 1.

Были найдены следующие выражения для констант скорости элементарных стадий:

для активированной адсорбции кислорода

$$k_1 = 3{,}6 \cdot 10^4 e^{-\frac{12\,200}{RT}}; \qquad (23)$$

для реакции спирта с адсорбированным кислородом

$$k_2 = 7{,}2 \cdot 10^5 e^{-\frac{15\,000}{RT}}. \qquad (24)$$

Для теплоты адсорбции ацетона была найдена величина

$$Q = 10\,300 \text{ кал/моль}.$$

По формулам (23) и (34) были вычислены значения констант при всех температурах. Эти значения приведены в табл. 9.

Таблица 9

t °C	240	260	280	300	340
k_1	0,904	1,434	2,550	3,210	6,460
k_2	1,153	2,050	3,482	5,518	13,236

С помощью этих значений по уравнению (22′) были рассчитаны зависимости степени превращения спирта от скорости потока для температур 240, 280, 300° С. Результаты этого расчета приведены на рис. 4. Сплошными кривыми представлена зависимость $\alpha - \frac{1}{v}$, рассчи-

* Для проверки выполнимости уравнения скорости реакции (22) удобно преобразовать его следующим образом.

Введя степени превращения $\alpha = \frac{C^0_{сп} - C_{сп}}{C^0_{сп}}$, получим:

$$C_{ац} = \alpha C^0_{сп}; \quad C_{O_2} = C^0_{O_2}\left(1 - \frac{1}{2}\alpha\frac{C^0_{сп}}{C^0_{O_2}}\right).$$

Подставляя эти значения в (22) и интегрируя, получаем

$$\frac{0{,}5\,k_2}{v} = -\left[1 + \frac{k_3}{k_4}C^0_{сп}\right]\ln(1-\alpha) - \frac{k_2}{k_1}\ln\left(1 - \frac{\alpha}{2}\frac{C^0_{сп}}{C^0_{O_2}}\right) - \frac{k_3}{k_4}\alpha C^0_{сп}, \qquad (22')$$

где $0{,}5 = SX$.

танная по уравнению (22′), пунктирными кривыми,— вычисленная по уравнению (11) (со значениями констант, вычисленными согласно табл. 7); точки отвечают экспериментальным данным.

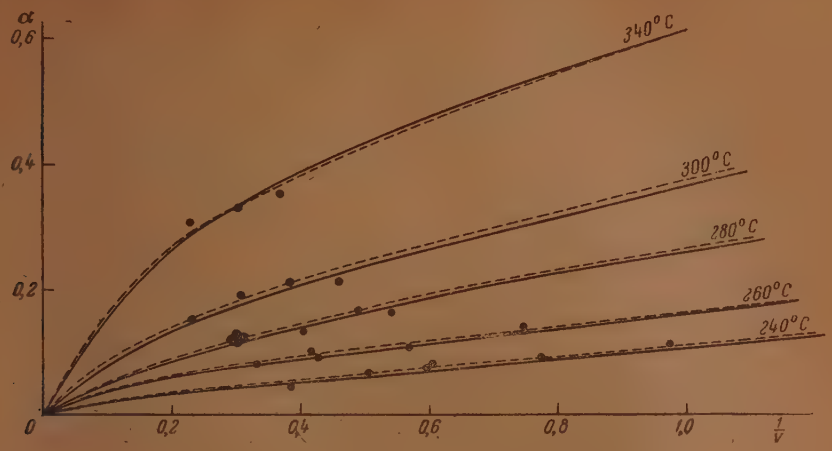


Рис. 4. Зависимость α от $\frac{1}{v}$; — — — рассчитано по уравнению (11); ——— рассчитано по уравнению (22); • — экспериментальные данные

Как видно из графика, кривые, рассчитанные по обоим уравнениям, практически совпадают друг с другом и хорошо удовлетворяют опытным данным.

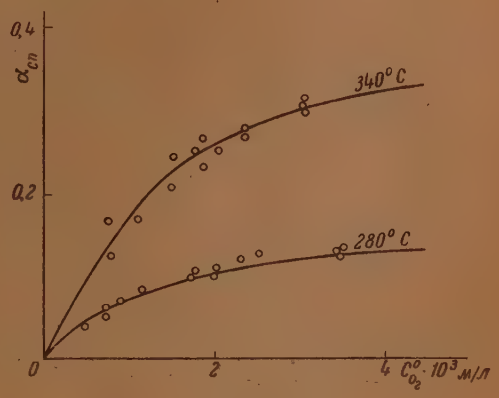


Рис. 5. Зависимость α от $C^0_{O_2}$. Кривые рассчитаны по уравнению (2) ○—экспериментальные данные

На рис. 5 приведена зависимость $\alpha - C^0_{O_2}$, рассчитанная по уравнению (22) со значениями констант по уравнениям (23) и (24). Точки соответствуют экспериментальным значениям, приведенным в табл. 5. На рис. 6 зависимости α от $C^0_{сп}$, рассчитанные по тем же уравнениям. Точки отвечают экспериментальным данным, приведенным в табл. 6. На рис. 7 рассчитаны зависимости α от $\delta = \frac{C^0_{ац}}{C^0_{сп}}$ для опытов, в которых в исходную смесь добавлялся ацетон. Точки соответствуют экспериментальным данным, приведенным в табл. 8.

Как видно из графиков, расчет по уравнению (22) зависимости степени превращения от начальных концентраций хорошо удовлетворяет опытным данным.

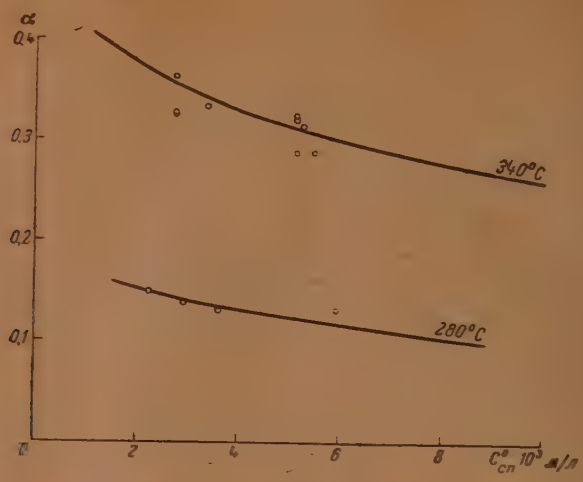


Рис. 6. Зависимость α от $C^0_{сп}$. Кривые рассчитаны по уравнению (22) при $\frac{C^0_{сп}}{C^0_{O_2}} = 1{,}65$; ○ — экспериментальные данные

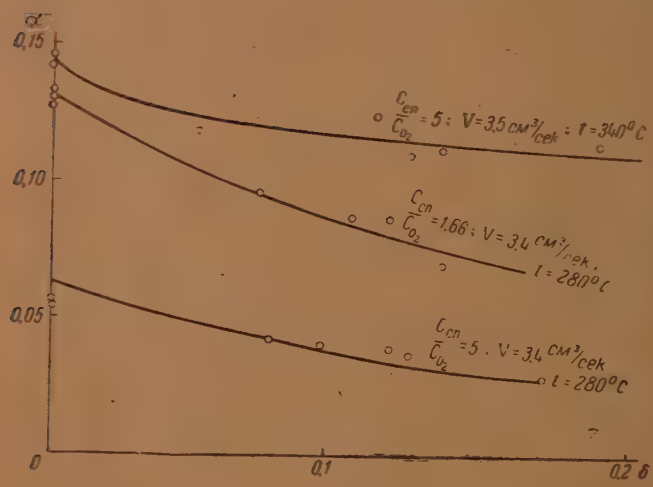


Рис. 7. Зависимость α от $\delta = \frac{C^0_{ап}}{C^0_{сп}}$. Кривая рассчитана по уравнению (22); ○ — экспериментальные данные

На рис. 8 приведена зависимость логарифма скорости реакции от обратной температуры по уравнению (22), вычисленная с помощью зависимостей (23) и (24) для одинаковых значений степени превращения при разных температурах. Как видно из графика, рассчитанные

точки удовлетворительно укладываются на прямую. Величина энергии активации, рассчитанная из наклона прямой, составляет 20000 ± ± 1000 кал.

Приведенные данные указывают на удовлетворительное соответствие уравнения (22) опытным данным, что можно рассматривать как

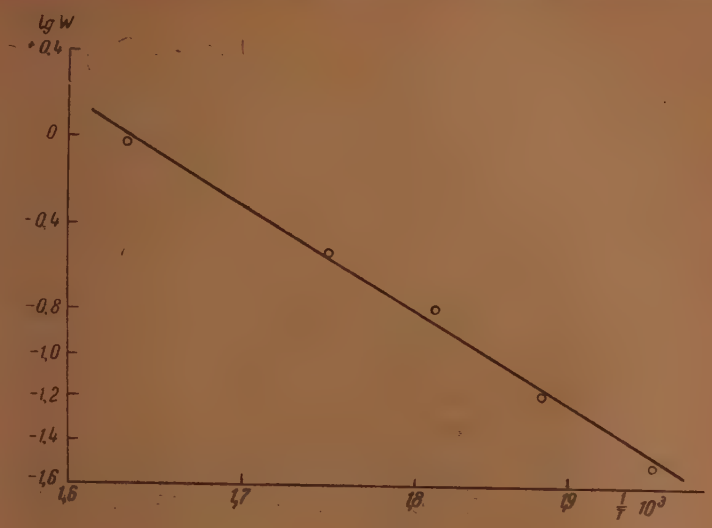


Рис. 8. Зависимость $\lg W$ от $\frac{1}{T}$ по уравнению (22')

подтверждение правильности механизма реакции, лежащего в основании уравнения (22).

Следует отметить, что вычисленная по уравнению (22) величина энергии активации адсорбции кислорода (12 200 кал) согласуется со значением этой величины, найденной Бентоном и Дрейком [14] при измерении кинетики активированной адсорбции кислорода на серебре (12 000 ÷ 14 000 кал).

Соответствие кривых $\alpha - \frac{1}{\rho}$, рассчитанных по уравнениям (11) и (22), является очевидно следствием того, что уравнения (11) и (12) являются выражениями, аппроксимирующими уравнение кинетики (22) в определенных, ограниченных интервалах значений концентраций компонентов.

Из уравнения (22) следует, что наблюдаемая на опыте перемена порядка реакции со спирта на кислород вблизи точки стехиометрии является кажущейся. Строго говоря, скорость реакции зависит от концентраций обоих компонентов во всей области изменения концентраций. Однако вследствие близости значений констант скоростей обеих элементарных стадий, при избытке одного из компонентов, скорость реакции, как это следует из уравнения (22), становится мало чувствительной к изменению концентрации избыточного компонента, что и отвечает виду уравнений (11) и (12).

Кажущаяся перемена порядка реакции именно вблизи точки стехиометрии связана с соотношением между численными значениями констант обеих стадий в данной области температур. Вообще же соотношение между концентрациями обоих компонентов, при котором будет происходить кажущаяся перемена порядка реакции, будет зависеть от величин констант скоростей элементарных стадий. При различиях

в энергиях активации этих стадий значения концентраций, при которых будет происходить кажущаяся перемена порядка реакции, очевидно, должны меняться с температурой.

Это иллюстрируется на рис. 5, на котором приведена зависимость $\alpha_{сп}$ от C^0_O, при постоянной начальной концентрации спирта $C^0_{сп}$. Точка стехиометрии отвечает значению 2 по оси абсцисс. Из рисунка следует, что при 280° С скорость реакции не должна зависеть от концентрации кислорода, в то время как при 340° эта зависимость (правда, слабо выраженная) еще будет наблюдаться и при избытке кислорода сверх стехиометрии. При том различии в энергиях активации элементарных стадий, которое имеет место в нашем случае, действительно это отношение с ростом температуры должно сдвигаться в сторону больших концентраций кислорода.

Приведенное истолкование механизма реакции основывается на свойствах адсорбированного кислорода, установленных электрохимическими методами изучения серебряного электрода. Однако не исключено, что подобное истолкование может оказаться действительным также и для других реакций каталитического окисления, для которых наблюдаются сходные кинетические закономерности.

Выводы

1. Изучена кинетика окисления изопропанола в ацетон на серебре молекулярным кислородом. Установлено, что реакция протекает без образования молекулярного водорода, т. е. не по дегидрогенизационному механизму. Скорость реакции пропорциональна концентрации кислорода в первой степени при недостатке его в отношении стехиометрии и пропорциональна концентрации изопропанола в первой степени при избытке кислорода в отношении стехиометрии.

Реакция тормозится ацетоном. Скорость реакции обратно пропорциональна концентрации ацетона в степени 0,5. Кажущаяся энергия активации реакции составляет 19 000 кал.

2. Дано истолкование механизма реакции, исходя из представлений: а) об энергетической однородности адсорбированного кислорода, преимущественно участвующего в реакции, вытекающей из данных, относящихся к поляризации серебряного электрода, и б) адсорбции спирта и ацетона на кислородной пленке.

Уравнение кинетики реакции, выведенное на основе этих представлений о механизме реакции, находится в удовлетворительном соответствии с опытом. Найденные опытные кинетические уравнения могут рассматриваться как формулы, аппроксимирующие действительное уравнение кинетики реакции в различных ограниченных областях значений концентраций компонентов. Вычисленные значения энергии активации элементарных стадий равны:

а) для активированной адсорбции кислорода 12 000 кал,

б) для реакции спирта с кислородом 15 000 кал.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
28. IV. 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов, Формальдегид, 2-е изд., 1935.
2. Марек и Ган, Каталитическое окисление органических соединений, ОНТИ 1936.
3. Walker, Formaldehyd. 1944.
4. Каган, Вейсбрут, Гельперин и Перевезенцев, Труды научно-исследовательских институтов ГОНТИ, Химиздат, стр. 50, 1947.

5. Франк-Каменецкий, Кренцель и Зверев. Журн. хим. пром., № 1, 1946.
6. Скворцов. Производство формалина и уротропина. ГЛТИ. 1947.
7. Benton a. Elgin, J. Amer. Chem. Soc., **48**, 3027, 1926; **51**, 7, 1929.
8. Раков, Диссертация, Институт им. Карпова. Москва.
9. Brunel, Grenshaw, Tobin, J. Am. Chem. Soc., **43**, 561, 1921; **45**, 1334, 1933.
10. Перри, Справочник.
11. Marasco, Ind. Eng. Chem., **18**, 701, 1926.
12. Cassar, Ind. Eng. Chem., **19**, 1061, 1927.
13. Int. Crit. Tab., **5**, p. 1.
14. Chapman a. Hall, Proc. Roy. Soc., A, **107**, 92, 1925.
15. Benton a. Drake, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 255, 1934.
16. Armbruster, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2545, 1942.
17. Веселовский. Журн. физ. хим., **13**, 1543, 1939.
18. Файнштейн, Журн. физ. хим., **21**, 37, 1947.

О ПРОСТРАНСТВЕННОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ОСАДКОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЗАИМНО ДИФФУНДИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

П. Б. Афанасьев, Я. Б. Зельдович и О. М. Тодес

При смешении растворов двух реагирующих веществ во многих случаях получаются малорастворимые или практически почти нерастворимые продукты, выпадающие в осадок. Благодаря тому, что скорости ионных реакций в растворах мгновенны, в первый момент после смешения продукт реакции находится в растворенном состоянии при концентрации, во много раз превышающей его растворимость. В дальнейшем в этом пересыщенном растворе возникают центры кристаллизации — зародыши твердой фазы. На этих зародышах происходит дальнейшее осаждение продукта реакции, зародыши растут вплоть до исчезновения избытка концентрации продукта над его растворимостью. При достаточно больших размерах растущие кристаллики новой твердой фазы оседают на дно сосуда, образуя сплошной осадок. В некоторых случаях образование кристалликов возможно на стенках сосуда.

Скорость образования и рост зародышей очень сильно зависят от пересыщения раствора. Эти скорости при малых пересыщениях по абсолютной величине будут малы, и такой пересыщенный раствор может существовать практически неограниченно долгое время. При пересыщениях, превышающих некоторое критическое значение, так называемую метастабильную границу, скорость образования зародышей сильно возрастает, и в этих растворах происходит достаточно быстрая самопроизвольная кристаллизация. Благодаря необычайно быстрому возрастанию скорости образования зародышей с ростом пересыщения подобная метастабильная граница является практически очень резкой. Ниже этой границы быстрая кристаллизация возможна при внесении в раствор посторонних зародышей — так называемой затравки. При достаточно малых пересыщениях скорость роста кристалликов будет так резко падать с падением пересыщения, что можно было бы ввести понятие о критическом пересыщении, ниже которого помещенные в пересыщенный раствор кристаллики будут расти бесконечно медленно. Критическое пересыщение для образования зародышей (измеряемое отношением избытка концентрации раствора над растворимостью к величине растворимости продукта), как правило, не превышает нескольких единиц. Аналогичное критическое пересыщение для роста кристалликов много меньше единицы. Пересыщения, возникающие в первый момент после смешения взаимно реагирующих веществ, могут достигать значений 10^3—10^4, поэтому кристаллизация при таком смешении должна быть практически мгновенной и начинается в процессе смешения. Это обстоятельство делает невозможным непосредственное наблюдение за кинетикой процесса кристаллизации и измерение абсолютных величин скоростей образования и роста кристалликов. Кроме того, самое смешение растворов является сложным процессом, представляющим собой наложение не вполне определенных гидродинамических факторов на взаимную диффузию из соприкасающихся друг с другом малых соседних частей растворов.

Наиболее чистыми условиями смешения поэтому является случай взаимной диффузии двух соприкасающихся спокойных растворов, когда воздействие не вполне определенных гидродинамических факторов полностью исключено. Экспериментальное осуществление последних условий представляет собой определенные затруднения, так как требуют полного исключения явлений конвекции, могущих возникнуть вследствие развития плотностей реагирующих растворов. Для преодоления этих затруднений Оствальдом применялись тонкие цилиндрические капилляры. Морзе помещал один из растворов между предметным и покровным стеклами; второй раствор помещался над круглым отверстием в покровном стеклышке.

Нами предложен и осуществлен метод плоского капилляра. При этом возможно одновременное помещение обоих растворов в длинный плоский капилляр (высотой до 0,2 мм и шириной порядка 5—10 мм) и процесс взаимной диффузии происходит в обе стороны от места начального соприкосновения в середине капилляра. Практически более удобным оказался второй вариант того же способа, когда капилляр заполнялся полностью одним раствором, второй же раствор наливался в большой резервуар, присоединенный с одной стороны капилляра (рис. 1). При этом мы имели дело с практически односторонней диффузией, так как концентрация первого раствора, диффундирующего в сравнительно очень большой резервуар, в этом резервуаре и на его границе с капилляром во время опыта практически оставалась равной нулю.

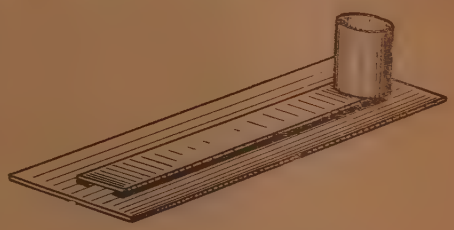


Рис. 1

Подобная постановка опытов полностью исключает конвекцию и делает процесс практически одномерным (зависящим от одной координаты x вдоль оси капилляра), что значительно облегчает теоретический анализ явлений диффузии и кристаллизации, приводимый в настоящей работе.

Поскольку диффузия в растворах представляет собой очень медленный процесс $\left(\text{коэффициент диффузии порядка } 10^{-5}\ \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}\right)$, то скорость роста кристалликов можно считать практически мгновенной, вплоть до ничтожно малых пересыщений. При взаимной диффузии растворов будет возникать между ними промежуточная область, где находятся оба компонента и возникает пересыщение продукта реакции. Величина этого пересыщения будет ничтожно мала на границах этой области и должна быть максимальна где-то в середине последней. Если концентрации реагирующих компонент сравнительно велики, то подобный максимум должен бы быть значительно выше метастабильной границы. Поскольку, однако, выше этой границы скорость кристаллизации практически мгновенна, то внутри данной области произойдет мгновенная самопроизвольная кристаллизация. В этой зоне выпадет осадок, и концентрация продукта во всей области будет практически мало отличаться от его предельной растворимости. По мере протекания процесса диффузии граница этой зоны будет перемещаться, и осадок постепенно будет распространяться по всему капилляру. Поскольку скорость кристаллизации в этом случае во много раз больше скорости диффузии, то движение границы осадка будет определяться наиболее медленным из этих процессов, т. е. диффузионными законами. Подобная качественная картина такого процесса

осаждения фактически описывалась многими авторами, однако точный теоретический анализ количественных закономерностей распространения осадка до сих пор никем произведен не был и приводится в настоящей работе впервые.

Перед фронтом образовавшегося осадка пересыщение падает ниже метастабильной границы. Поскольку в этом месте зародышей не воз-

Рис. 2

никает, дальнейшая кристаллизация перед фронтом осадка может прекратиться и вновь начаться лишь после того, когда на некотором расстоянии перед фронтом осадка, благодаря дальнейшей диффузии, пересыщение достигнет метастабильной границы. В этом месте снова начнется интенсивная кристаллизация и пересыщение почти мгновенно упадет практически до нуля. Такая картина будет периодически повторяться и осадок будет распространяться вдоль капилляра не непрерывно, а отдельными слоями (явление Лизеганга, рис. 2). В зависимости от обстоятельств эти слои могут быть резко разграниченными друг от друга или сливаться в один сплошной осадок. Во всех случаях, является ли кристаллизация периодической или непрерывной, среднее движение фронта осадка будет управляться одними и теми же законами диффузии. Специфические закономерности периодической кристаллизации, т. е. вопросы о расстояниях между соседними слоями и о зависимости этих расстояний, а также ширины зон осаждения от кинетических констант кристаллизации в настоящей работе не рассматриваются.

§ 1. Взаимная диффузия реагирующих компонент в отсутствие реакции и возникновение пересыщения

Обозначим концентрации обоих реагирующих веществ на единицу длины капилляра соответственно через u и v. Координата x отсчитывается вдоль оси капилляра от места начального соприкосновения растворов, время t отсчитывается от момента соприкосновения растворов. Тогда концентрации

$$u = u(x, t) \text{ и } v = v(x, t)$$

являются функциями координаты x и времени t, определяющимися из обычных дифференциальных уравнений диффузии

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \text{ и } \frac{\partial v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \tag{1.1}$$

где D_u и D_v—соответствующие коэффициенты диффузии, которые мы будем считать постоянными. Пусть u_0 и v_0 соответственно начальные концентрации обоих растворов (рис. 3 изображает распределение концентраций обоих компонентов в начальный момент времени). Длину капилляра мы будем считать практически бесконечно большой, т. е. рассматривать процесс лишь до тех пор, пока он не захватит значительной части длины капилляра. При этом можно считать, что на обоих концах капилляра концентрации компонентов остаются постоянными и равными их первоначальным значениям.

Распределение концентраций в какой-нибудь последующий момент времени определится кривыми, изображенными на рис. 4а и 4б. На рис. 4а изображен случай, когда место встречи растворов лежит где-то в середине капилляра; этот случай мы будем в дальнейшем называть случаем А. На рис. 4б изображен случай, когда внутри капилляра помещен раствор v, а раствор вещества u находится в достаточно большом резервуаре на левой границе капилляра; этот случай в дальнейшем будем называть случаем Б. В последнем случае по принятой терминологии компонент, находящийся в резервуаре, называется «внешним», а компонент, находящийся внутри капилляра, называется «внутренним».

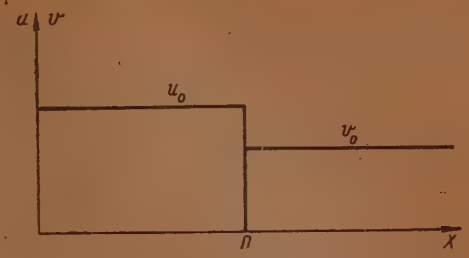


Рис. 3

Если бы в некотором месте капилляра находился продукт реакции в твердой фазе, то его равновесие с раствором определялось бы законом действующих масс:

$$(uv)_p = k;$$

константа k называется произведением растворимости и зависит от внешних условий, в основном от температуры опыта. Для растворов электролитов величина k зависит от общей ионной силы растворов. Кроме того, следует отметить, что для концентрированных растворов в уравнение (1.1) должны входить не сами концентрации u и v, а соответствующие активности, величины которых несколько отличаются от самих концентраций. Для простоты расчета мы будем пренебрегать этими отклонениями, т. е. считать константу k не зависящей ни от ионной силы раствора, ни от самих концентраций.

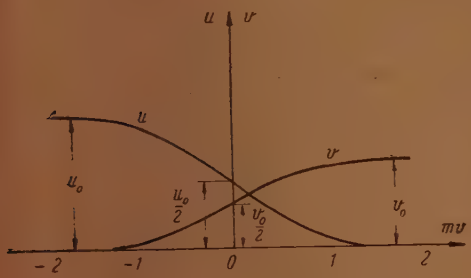


Рис. 4а

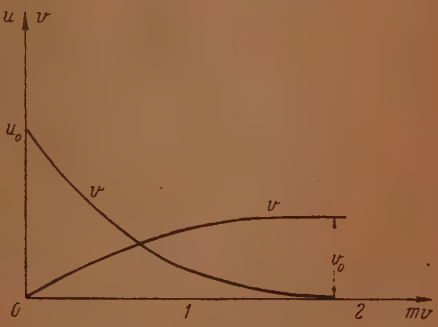


Рис. 4б

Тогда в тех местах капилляра, где $uv < k$, раствор по отношению к продукту будет недосыщен. В тех же местах, где $uv > k$, раствор пересыщен и при наличии зародышей может образоваться осадок. Таким образом, произведение $u \cdot v$ или, точнее, $uv - k$ будет характеризовать пересыщение в различных точках нашего капилляра в раз-

личные моменты времени. Относительное пересыщение будет определяться величиной

$$\frac{uv-k}{k}=\frac{uv}{k}-1.$$

Отсюда следует, что процесс кристаллизации (как возникновение зародышей, так и их рост) определяется значением величины произведения концентраций в данном месте капилляра uv, которое может быть легко найдено при известных u и v.

Так как u и v суть функции x и t, то для диффузионного характера процесса при отсутствии определяющего размера длины, например длины капилляра, или определяющего времени, например времени реакции, значения концентраций будут зависеть от отношения $\frac{x}{\sqrt{t}}$ (см. математическое дополнение к § 1). Это означает, что для данного значения концентрации вещества величина $\frac{x}{\sqrt{t}}$ остается постоянной, т. е. координата x меняется пропорционально $\sqrt{t}$, и тогда

$$u=u\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right) \quad \text{и} \quad v=v\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right).$$

Оказалось удобным ввести безразмерные параметры

$$m_u=\frac{x}{2\sqrt{D_u t}} \quad \text{и} \quad m_v=\frac{x}{2\sqrt{D_v t}}, \tag{1.3}$$

которые являются своеобразными «скоростями» (в координатах x и $\sqrt{t}$), остающимися постоянными с течением времени для каждого значения концентрации вещества и характеризующими движение данного значения концентрации вдоль длины капилляра. Между собой величины m_u и m_v связаны выражением

$$m_u=m_v\sqrt{\delta}, \tag{1.3}$$

где $\delta=\frac{D_v}{D_u}$ — безразмерный параметр, определяющий относительную диффузионную способность взятых компонентов. (Заметим, что при $\delta=1$ $m_u=m_v$.)

Величины произведения концентраций uv (определяющих пересыщение раствора) оказалось удобным характеризовать значением безразмерного параметра

$$\varkappa=\frac{u\cdot v}{\frac{u_0}{2}\cdot\frac{v_0}{2}}=\frac{4uv}{u_0v_0}, \tag{1.8}$$

зависимость которого от m_v для рассматриваемого в этом параграфе случая изображена на рис. 5а и 5б.

В случае А (рис. 5а) максимальное пересыщение продукта реакции (характеризуемое значением величины $\varkappa$) наименьшее при $\delta=1$, так как при равных коэффициентах диффузии оба компонента диффундируют с одинаковой скоростью, сохраняя все время в месте максимума при $x=0$ значения $u=\frac{u_0}{2}$ и $v=\frac{v_0}{2}$, что дает значение $\varkappa=1$. Место

этого максимума в течение всего процесса находится на месте начального соприкосновения растворов и не перемещается по капилляру $|m_{max} = 0|$. При $\delta \to \infty$ и $\delta \to 0$ один из компонентов диффундирует по сравнению с другим очень медленно, сохраняя свое начальное значение и распределение по капилляру, другой же компонент, диффундирующий быстро, распространяется по капилляру, стремясь к значению половины от своей начальной концентрации, и, следовательно,

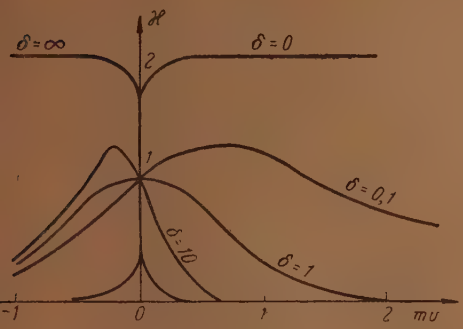


Рис. 5а

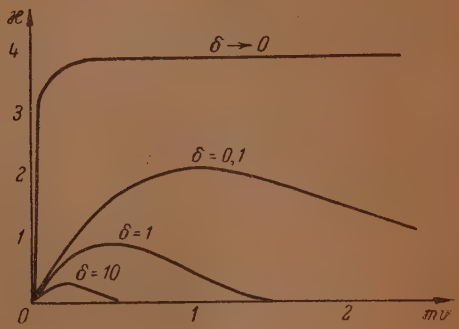


Рис. 5б

значение $\varkappa_{max}$ приближается к значению 2 в местах, где находится медленно диффундирующий компонент, и значение $\varkappa$ стремится к нулю в местах, где этот компонент отсутствует.

Таким образом, в случае А при значениях параметра δ отличных от единицы, место максимального значения образующегося пересыщения продукта реакции перемещается по капилляру в ту или иную сторону со скоростью, определяемой значением m_{max}: при $\delta > 1$ этот максимум перемещается в сторону отрицательных значений x, а при $\delta < 1$ в сторону положительных значений x.

В случае Б (рис. 5б) при больших значениях параметра δ пересыщение продукта реакции внутри капилляра незначительно, так как в этом случае внешний компонент очень медленно диффундирует внутрь капилляра по сравнению с быстрой диффузией внутреннего компонента в резервуар. Наибольшее пересыщение внутри капилляра возникает при малых значениях δ, так как в этом случае, наоборот, внутренний компонент (диффундирующий медленно) сохраняет свою концентрацию по всей длине капилляра, а быстро диффундирующий внешний компонент, распространяясь по капилляру, достигает по всей его длине также начального значения. При значениях δ порядка единицы пересыщение продукта реакции внутри капилляра имеет максимум, который в зависимости от значения параметра δ перемещается по капилляру с различной скоростью, определяемой значением m_{max}.

§ 2. Продвижение зоны осадка полностью нерастворимого продукта реакции вдоль капилляра

В этом параграфе рассматривается случай, когда оба взаимно диффундирующие компонента в результате реакции дают полностью нерастворимый осадок, т. е. предполагается, что произведение растворимости его k равно нулю. Это значит, что при наличии зародышей в данном месте капилляра невозможно существование в растворе

одновременно обоих компонентов реакции, так как при наличии зародышей относительное пересыщение раствора $\frac{uv}{k} - 1$ в этом случае при $k = 0$ бесконечно велико, что приводит к мгновенному осаждению продукта реакции.

Если считать, что при этих условиях и скорость самопроизвольного возникновения зародышей также бесконечно велика, то осаждение будет итти на границе соприкосновения обоих растворов. При различных концентрациях и коэффициентах диффузии обоих реагирующих компонентов эта граница будет передвигаться в ту или иную сторону с некоторой постоянной «скоростью» в координатах x и $\sqrt{t}$.

В этом случае распределение концентраций по капилляру имеет вид, изображенный на рис. 6а и 6б соответственно для случаев А и

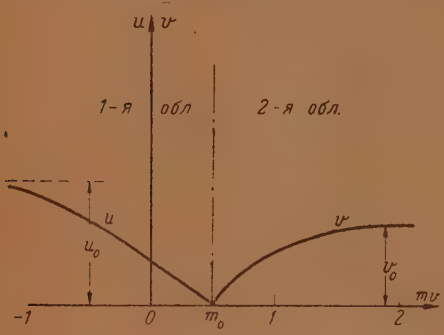


Рис. 6а

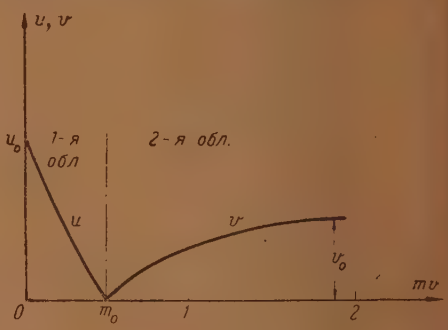


Рис. 6б

Б. Пересыщение везде будет равным нулю, так как везде концентрация одного из компонентов равна нулю.

Для обоих случаев А и Б значение $m_v = m_0 = \frac{x_0}{2\sqrt{D_v t}}$ делит весь капилляр на две области: слева от x_0 в растворе существует только компонент u, справа от x_0 в растворе существует только компонент v. Значение величины m_0 зависит от соотношения начальных концентраций компонентов и их коэффициентов диффузии и определяется следующими выражениями:

для случая А

$$\alpha\sqrt{\delta} = \frac{1 - \Phi(m_0)}{1 - \Phi(m_0\sqrt{\delta})} e^{-m_0^2(\delta - 1)}, \tag{2.10}$$

для случая Б

$$\alpha\sqrt{\delta} = \frac{1 - \Phi(m_0)}{\Phi(m_0\sqrt{\delta})} e^{-m_0^2(\delta - 1)}, \tag{2.11}$$

где $\alpha = \frac{v_0}{u_0}$ характеризует соотношение начальных концентраций компонентов. Найденная из этих выражений величина m_0 определяет скорость движения границы осадка вдоль капилляра, т. е. скорость

распространения осадка по длине капилляра при внесенной заранее затравке. На рис. 7а и 7б дана зависимость m_0 от α и δ. В случае А (рис. 7а) распространение осадка вдоль капилляра может происходить как в сторону отрицательных значений x, так и в сторону поло-

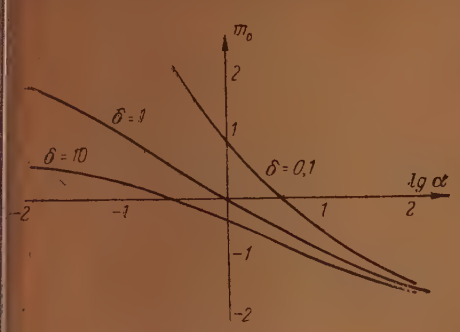


Рис. 7а

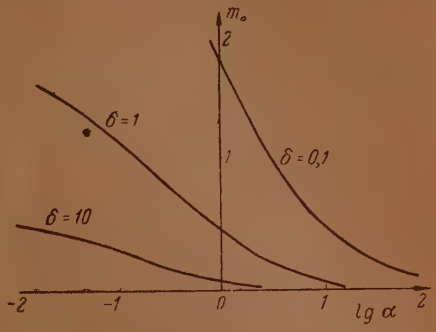


Рис. 7б

жительных значений x в зависимости от величин параметров α и δ. Осадок вообще может и не распространяться по капилляру при некоторых значениях α и δ, т. е. осаждение может итти только в одном месте. Это значение α и δ определяется из условия $m_0 = 0$; так, например, осаждение в течение всего процесса будет происходить в месте начального соприкосновения растворов при $\delta = 1$ и $\alpha = 1$.

В случае Б (рис. 7б) осадок при любых значениях α и δ будет распространяться вдоль капилляра с той или иной скоростью, которая определяется значением этих параметров.

Для выяснения возможных величин пересыщений, возникающих по длине капилляра, рассмотрим случай, когда самопроизвольное возникновение зародышей невозможно при любом значении пересыщения. Это равносильно предположению, что пересыщение, соответствующее метастабильной границе, достаточно велико и возникающее пересыщение обеспечивает только мгновенный рост вносимой извне затравки. В зависимости от способа внесения затравки в капилляр мы будем получать различное распределение концентраций и различные величины пересыщения по длине капилляра.

Так, при отсутствии затравки в капилляре осаждение вообще происходить не будет, и распределение концентраций и величины пересыщения вдоль капилляра будут совпадать с результатами, полученными в § 1.

Если затравку заранее поместить по всей длине капилляра, тогда кристаллизация будет происходить мгновенно в любом месте капилляра, где будут в наличии оба компонента реакции. Этот случай совпадает с рассмотренным выше в этом параграфе возможным самопроизвольным возникновением зародышей (рис. 6а и 6б).

Рассмотрим случай постепенного внесения затравки в капилляр от места начального соприкосновения растворов (т. е. от $x = 0$) с некоторой «скоростью», определяемой значением $m = m_p = \frac{x_p}{2\sqrt{D_v t}}$.

Так как осаждение происходит только на затравке, то в некоторых местах капилляра могут существовать оба компонента реакции одновременно, создавая пересыщение продукта реакции. Последнее будет возникать тогда, когда скорость подачи затравки m_p будет отставать

от скорости движения границы осадка в случае предварительного заполнения всего капилляра затравкой (или, что то же самое, будет отставать от скорости движения максимального пересыщения в случае отсутствия затравки), т. е. при $m_p < m_0$. Действительно, как следует из распределения концентраций компонентов, изображенных на рис. 8а и 8б, для случая А соответственно движению границы осадка в сторону положительных значений x (рис. 8а), а также для случая Б (рис. 8б) в местах капилляра, где существуют оба компонента реакции, произведение концентраций будет отлично от нуля и иметь максимум, величина и место которого зависят от параметров α и δ, которые определяют значение m_0

для случая А:

$$\varkappa = 2\left\{1 - \frac{1-\Phi(m_0)}{1-\Phi(m_p)} \cdot \frac{1+\Phi(m_p\sqrt{\delta})}{1+\Phi(m_0\sqrt{\delta})}\, e^{(m_p^2 - m_0^2)(\delta-1)}\right\} \cdot$$

$$\cdot \frac{[1-\Phi(m_v\sqrt{\delta})][\Phi(m_v)-\Phi(m_p)]}{1-\Phi(m_p)}; \qquad (2.17)$$

для случая Б:

$$\varkappa = 2\left\{1 - \frac{1-\Phi(m_0)}{1-\Phi(m_p)} \cdot \frac{\Phi(m_p\sqrt{\delta})}{\Phi(m_0\sqrt{\delta})}\, e^{(m_p^2 - m_0^2)(\delta-1)}\right\} \cdot$$

$$\cdot \frac{[1-\Phi(m_v\sqrt{\delta})][\Phi(m_v)-\Phi(m_p)]}{1-\Phi(m_p)}. \qquad (2.18)$$

Вид кривых пересыщения аналогичен для обоих случаев А и Б и дан на рис. 9.

Случай, когда скорость подачи затравки больше или равна скорости движения границы осадка при самопроизвольном возникновении

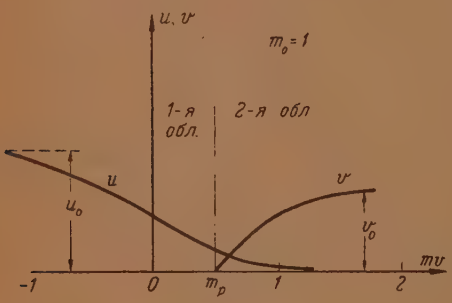


Рис. 8а

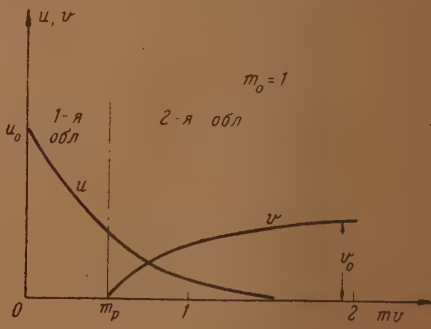


Рис. 8б

зародышей, т. е. при $m_p \geqslant m_0$, приводит к отсутствию пересыщения перед фронтом подаваемой затравки, и картина распределения концентраций имеет такой вид, как в рассмотренном выше случае при заранее внесенной в капилляр затравке (рис. 6а и 6б).

Итак, для случая полностью нерастворимого осадка продукта реакции пересыщение его в растворе может возникнуть в некоторых местах капилляра в случае отсутствия затравки или ее медленной подачи вслед за одним из диффундирующих компонентов.

Для обоих случаев (А и Б) осаждение продукта реакции происходит только на границе вносимой в капилляр затравки. При значении

$m = m_p = m_0$ скорость осаждения в этом сечении определяется потоком вещества каждого компонента, подходящего к сечению, т. е. выражением

$$W = -D_u \frac{\partial u}{\partial x}\bigg|_{m=m_0} = D_v \frac{\partial v}{\partial x}\bigg|_{m=m_0} \tag{2.19}$$

или после подстановки:

для случаев А и Б

$$W = \frac{\sqrt{D_v} v_0 e^{-m_0^2}}{[1-\Phi(m_0)]\sqrt{\pi}\sqrt{t}}. \tag{2.21}$$

Движение границы осаждения вдоль капилляра, определяемое значением m_0, обусловливает постепенное заполнение капилляра осадком продукта реакции с некоторой плотностью Q. Под плотностью образующегося осадка здесь понимается количество осаждающегося продукта реакции на единице длины капилляра. Для обоих случаев плотность образующегося осадка Q остается постоянной по всей длине капилляра для случаев А и Б:

$$Q = \frac{v_0}{1-\Phi(m_0)} \frac{e^{-m_0^2}}{m_0} = \text{const}, \tag{2.24}$$

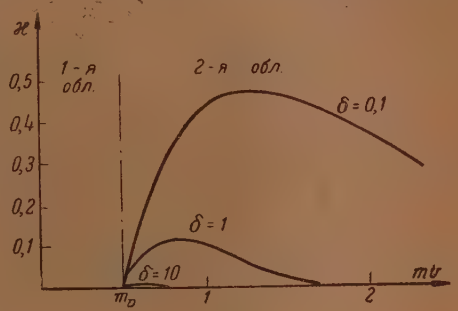


Рис. 9

а при равных коэффициентах диффузии:

для случая А

$$Q = \frac{(u_0 + v_0) e^{-m_0^2}}{2\sqrt{\pi}\, m_0}, \tag{2.25}$$

для случая Б

$$Q = \frac{(u_0 + v_0) e^{-m_0^2}}{\sqrt{\pi}\, m_0}, \tag{2.26}$$

где m_0 определено соответственно из (2.10) и (2.11).

§ 3. Продвижение зоны осадка малорастворимого продукта реакции вдоль капилляра

В отличие от рассмотренного в § 2 случая нерастворимого осадка продукта реакции, в этом параграфе принимается значение константы произведения растворимости k, отличное от нуля. Пересыщение продукта реакции, возникающее в результате взаимной диффузии компонентов реакции, в этом случае не будет бесконечно велико. Однако если ограничиться случаем малорастворимых солей (величина k для которых мала), то все же относительное пересыщение продукта реакции достигает достаточно больших значений, могущих превысить

метастабильную границу, и, следовательно, кристаллизация продукта реакции из этого пересыщенного раствора должна протекать на самопроизвольно возникших зародышах.

Для выяснения величины возникающего пересыщения в этом случае мы воспользуемся вспомогательным методом рассмотрения судьбы вносимой различным образом в раствор затравки, считая первоначально, что самопроизвольная кристаллизация невозможна. Таким образом удастся получить в качестве предельного случая законы движения фронта кристаллизации при мгновенном возникновении зародышей кристаллизации в тех местах капилляра, где $uv \geqslant k$, не рассматривая возможных явлений периодической кристаллизации.

В присутствии затравки концентрации компонентов реакции будут отличны от нуля таким образом, что

$$(uv)_p = k \quad \text{или} \quad \varkappa_p = \frac{4k}{u_0 v_0}. \tag{3.22}$$

Следовательно, компоненты реакции будут находиться в растворе по всей длине капилляра и осаждение продукта реакции возможно поэтому в тех местах, где имеется затравка и значение

$$\varkappa = \frac{4uv}{u_0 v_0} > \varkappa_p = \frac{4k}{u_0 v_0}.$$

Отсюда следует, что в местах, где имеется затравка, значение $\varkappa$ всегда будет равно ее равновесному значению $\varkappa_p$, и избыток компонентов реакции в растворе, создаваемый процессом диффузии, будет мгновенно осаждаться на затравке. В этих местах уравнения диффузии для каждого компонента при стехиометрических коэффициентах, равных единице, будут иметь следующий вид:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_u \frac{\partial u^2}{\partial x^2} - q \quad \text{и} \quad \frac{\partial v}{\partial t} = D_v \frac{\partial v^2}{\partial x^2} - q, \tag{3.1}$$

где q есть количество осаждающегося компонента реакции на единице длины капилляра в единицу времени. Определяемые из этих уравнений значения концентраций для области, где имеется затравка, должны удовлетворять условию $uv = k$. Точное совместное решение дифференциальных уравнений диффузии здесь легко получить только при равных коэффициентах диффузии обоих компонентов реакции, т. е. при $\delta = 1$ и $m_v = m_u = m$. Этот именно случай и изложен ниже.

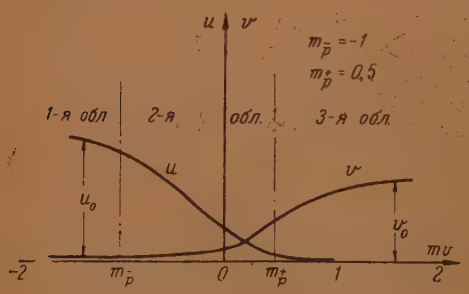


Рис. 10

Так же как в § 2, способ внесения затравки в капилляр будет определять распределение концентраций по длине капилляра и возникновение пересыщения в местах, где затравка отсутствует. Но для обоих случаев А и Б движение зоны осаждения вдоль капилляра будет принципиально отличным друг от друга. Поэтому здесь случай внесения затравки в капилляр рассматривается нами последовательно для обоих случаев.

А. В этом случае будем подавать затравку в капилляр постепенно в обе стороны от места начального соприкосновения растворов ($x = 0$) со скоростями, определяемыми значениями m_p^+ в положительном на-

правлении оси x и m_p^- в отрицательном направлении оси x; тогда распределение концентраций будет иметь вид, изображенный на рис. 10, где значения m_p^+ и m_p^- делят весь капилляр на три области. Во 2-й области (где имеется затравка) при $m_p^- < m < m_p^+$ значения концентраций должны удовлетворять условию $uv = k$ и $\varkappa = \varkappa_p$, т. е. пересыщение равно нулю. В этой области происходит непрерывное осаждение. В 1-й и 3-й областях находим значения концентраций u и v из обычных уравнений диффузии при дополнительных граничных условиях на границах подаваемой затравки m_p^+ и m_p^-, а именно:

а) на этих границах значения концентраций во внешних областях (1-й и 3-й) равны соответствующим концентрациям на границах 2-й области из-за невозможности скачка концентраций и

б) на этих границах $uv = k$, так как m_p^+ и m_p^- определяют границы вносимой затравки.

Скорость подачи затравки, т. е. величины m_p^+ и m_p^-, определяют распределение концентраций и их произведение в 1-й и 3-й областях. Рассматривая распределение концентраций и их произведение ($\varkappa$) в 3-й области, мы получаем, что при некотором значении m_p^+, удовлетворяющем условию

$$\Phi(m_p^+) < \frac{1-\varkappa_p}{1+\alpha},$$

величина $\varkappa$ в 3-й области имеет вид, изображенный на рис. 11, т. е. при значении $m_p^+ < m_0^+$, где m_0^+ определяется из условия

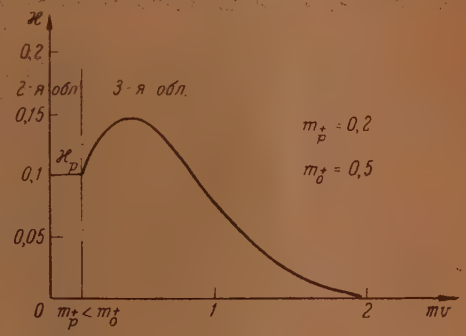


Рис. 11

$$\Phi(m_0^+) = \frac{1-\varkappa_p}{1+\alpha}, \tag{3.27}$$

в 3-й области возникает пересыщение продукта реакции в растворе, и, следовательно, на границе подаваемой затравки происходит осаждение. Если же $m_p^+ = m_0^+$, то пересыщение в 3-й области не возникает (рис. 12) и на границе $m_p^+ = m_0^+$ осаждение прекращается, а происходит только внутри 2-й области. При значении $m_p^+ > m_0^+$, т. е. при

$$\Phi(m_p^+) > \frac{1-\varkappa_p}{1+\alpha},$$

поведение $\varkappa$ в 3-й области изображено на рис. 13, откуда видно, что при $m_p^+ > m_0^+$ раствор в 3-й области недосыщен и на границе подаваемой затравки происходит растворение.

Этот же результат получается из непосредственного рассмотрения скорости осаждения на границе затравки W, которая становится равной нулю при $m_p^+ = m_0^+$, определяемом из выражения (3.27). При большей скорости подачи затравки, т. е. при внесении затравки со скоростью, бо́льшей $m_p^+ > m_0^+$, вместо осаждения продукта реакции из раствора происходит растворение самой затравки так, чтобы на границе m_p^+ сохранилось значение $uv = k$. Излом кривых $\varkappa$ на рис. 11

и 13 при $m_p^+ \neq m_0^+$ указывает на наличие процесса осаждения или растворения.

В 1-й области в зависимости от значения скорости подачи затравки m_p^- получаем совершенно аналогичную картину.

Осаждение, происходящее внутри 2-й области, характеризуется величиной q, входящей в уравнение (3.1), которая может быть легко найдена из известного распределения концентраций в этой области:

$$q = \frac{(u_0 + v_0)^2 e^{-2m^2 k}}{2\pi t (M^2 + 4k)^{3/2}} > 0, \tag{3.31}$$

где

$$m_p^- < m < m_p^+ \text{ и } M = u - v = \frac{1}{2}[u_0 - v_0 - (u_0 + v_0)\Phi(m)]. \tag{3.13}$$

Величина q, определяющая количество осаждающегося продукта реакции во 2-й области на единице длины в единицу времени, имеет

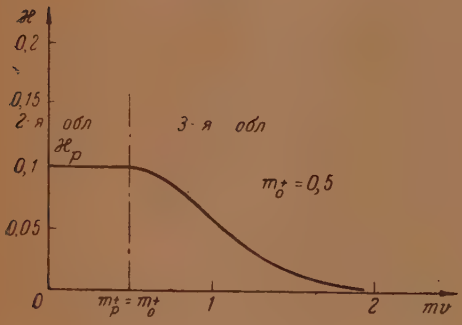


Рис. 12

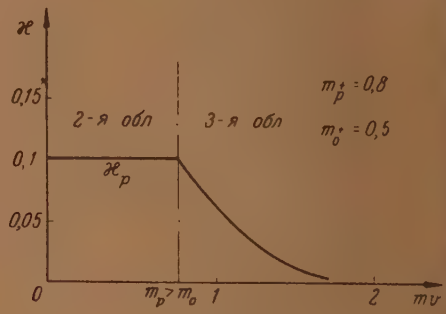


Рис. 13

резко выраженный максимум (рис. 14). Резкость и величина q_{max} зависят от значения k, а его место при малых k находится вблизи значения $M = 0$ и определяется соотношением начальных концентраций.

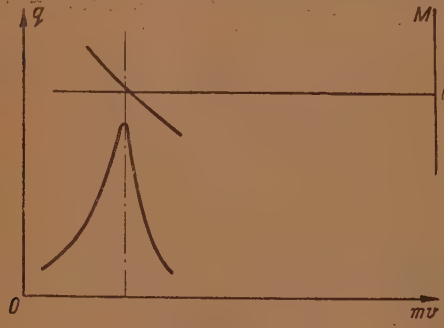


Рис. 14

Если растворимость выбранного продукта реакции весьма мала (т. е. $k \to 0$), то кривая q сжимается в линию, т. е. осаждение практически происходит в одном сечении 2-й области при $m = m_{max}$, определяемом из условия $M = u - v = 0$, т. е. из выражения

$$\Phi(m_m) = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \tag{2.10''}$$

что совпадает с выражением, полученным в § 2 (при $k = 0$) для случая $\delta = 1$ при заранее внесенной затравке (см. выражение (2.10)). При $\alpha = 1$, т. е. при равенстве начальных концентраций компонентов, $m_{max} = 0$ и осаждение идет все время в месте начального соприкосновения растворов. При

$\alpha < 1$, $v_0 < u_0$ максимум осаждения двигается в сторону значений $x > 0$ и при $\alpha > 1$, $v_0 > u_0$ — в сторону значений $x < 0$.

Плотность осадка Q на длине капилляра находится вычислением следующего интеграла

$$Q = \int q dt, \tag{3.30}$$

приближенное значение которого дает

$$Q = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{2}{3}}(u_0 + v_0)\frac{e^{-m^2_{\max}}}{m_{\max}} = \text{const}, \tag{3.36}$$

что с точностью до численного коэффициента совпадает с выражением для плотности осадка, полученным в § 2 при $k = 0$ и $\delta = 1$ (см. (2.25)). Плотность образующегося осадка здесь также остается постоянной по всей длине капилляра.

Если предположить, что самопроизвольное возникновение зародышей возможно при любом значении пересыщения (пересыщение, соответствующее метастабильной границе, равно нулю), то скорость движения границы осадка в отсутствие заранее внесенной затравки будет совпадать со скоростью, определенной из выражения (3.27) (рис. 12), осаждение будет происходить только внутри 2-й области и при малых значениях константы растворимости k главным образом вблизи сечения, передвигающегося вдоль капилляра со скоростью $m_{\max}$ (см. (2.10″)). На границе $m = m_0^+$ скорость осаждения в этом случае будет равна нулю.

Б. В этом случае затравка подается от начала капилляра в сторону положительных значений x. В отличие от случая А здесь, вследствие того, что вблизи начала капилляра концентрация внутреннего компонента становится близка к нулю, произведение концентраций uv также может упасть до значения, меньшего константы произведения растворимости k, т. е. раствор станет в этих местах капилляра недосыщенным. Это приводит к тому, что находящийся в осадке продукт реакции будет растворяться вместе с внесенной затравкой. Таким образом, капилляр здесь также разбивается на 3 области: область существования осадка (2-я область), ограниченная значениями x_p' и x_p, и две области, в которых осадок отсутствует (3-я область при $x_p < x < +\infty$ и 1-я область при $0 < x < x_p'$). Граница x_p двигается вдоль капилляра со «скоростью» m_p и определяется скоростью подачи затравки, а граница x_p' двигается со скоростью m_p' и определяется скоростью передвижения сечения, в котором произведение uv становится меньше произведения растворимости k (при мгновенной скорости растворения).

Возникновение пересыщения в 3-й области определяется скоростью подачи затравки и кривые $\varkappa$ для 3-й области имеют тот же вид, как и в случае А. Предельное значение скорости подачи затравки, при которой пересыщение в 3-й области не будет возникать, определяется из условия $m_p = m_0$, где m_0 находится из выражения:

$$\Phi(m_0) = \frac{2 + \alpha - \varkappa_p}{2(1 + \alpha)}.$$

При этой скорости подачи затравки осаждение на границе не происходит, а идет только внутри 2-й области, при меньшей скорости подачи затравки $m_p < m_0$ возникает пересыщение — на границе идет

осаждение, а при большей скорости $m_p > m_0$ на границе происходит растворение затравки (см. рис. 11, 12, 13).

Внутри второй области при $m_p = m_0$ процесс осаждения протекает так же, как и в случае А, и характеризуется величиной

$$q = \frac{(u_0 + v_0)^2 e^{-2m^2} \cdot 2k}{\pi t (M^2 + 4k)^{3/2}} > 0,$$

где

$$M = u_0 - (u_0 + v_0)\,\Phi(m), \tag{3.14}$$

и подсчитанная таким же путем плотность образующегося осадка будет

$$Q = \int q dt = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}\,\frac{(u_0 + v_0)\,e^{-m_m^2}}{m_m} = \text{const}, \qquad \text{(ср. с (2.26))}$$

где m_m есть значение m, соответствующее $q_{\max}$.

Скорость движения границы между 1-й и 2-й областями, на которой происходит растворение осадка, определяется значением m_p'. Если принять скорость растворения W' бесконечно большой, то для этой границы можно написать

$$W' dt = (Q + Q_1)\,dx, \tag{3.37}$$

где Q_1 есть плотность внесенной затравки, которую можно считать малой по сравнению с плотностью осадка продукта реакции. Полученное отсюда значение m_p' оказывается пропорциональным $\sqrt{k}$ и, следовательно, мало для малорастворимых солей, а в пределе при $k \to 0$ растворения не происходит, что совпадает с результатом § 2. Кроме того, область существования осадка (2-я область) для менее растворимых солей (с меньшими значениями k) расширяется с течением времени быстрее, чем для более растворимых солей, так как при принятом предположении мгновенного растворения граница растворения x_p' двигается медленнее для менее растворимых солей.

Выводы

1. Установлены законы распространения зоны осадка в тонком капилляре при взаимной диффузии реагирующих компонентов в зависимости от начальных концентраций реагирующих компонентов, их коэффициентов диффузии и растворимости продукта реакции, без пересыщения при мгновенной кристаллизации.

2. В силу отсутствия при наших предположениях определяющего размера или определяющего масштаба времени значения всех переменных зависят лишь от параметра

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}}.$$

3. Для полностью нерастворимых осадков ($k = 0$) «скорость» и направления движения границы зависят от отношений $\frac{v_0}{u_0}$ и $\frac{D_v}{D_u}$, как это изображено на рис. 7а и 7б.

4. В случае, когда место начального соприкосновения растворов реагирующих компонентов находится внутри бесконечно длинного капилляра (случай А), распространение осадка происходит в обе стороны от этого места, независимо от величин отношений

$$\frac{D_v}{D_u} \gtrless 1 \quad \text{и} \quad \frac{\varrho_0}{u_0} \gtrless 1.$$

5. В случае, когда капилляр заполнен раствором одного компонента, а раствор другого помещен в достаточном количестве в начале капилляра (случай Б), распространение осадка происходит по капилляру в одну сторону от места начального соприкосновения растворов. В этом случае для растворимых продуктов реакции ($k \neq 0$) вслед за зоной осаждения внутри капилляра двигается граница растворения образовавшегося осадка (при мгновенной скорости растворения), причем скорость движения границы осаждения больше скорости движения следующей за ней границы растворения, благодаря чему зона распространяющегося осадка расширяется с течением времени.

6. Плотность образующегося осадка постоянна по длине капилляра, т. е. осадок распределен по капилляру равномерно.

7. Во всех рассмотренных случаях получены распределения концентраций реагирующих компонентов по капилляру.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ДОПОЛНЕНИЯ

К § 1

Уравнения диффузии

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}. \tag{1.1}$$

Начальные и граничные условия не содержат величин размерности длины и времени, поэтому можно искать решения в виде

$$u = u(m_u) \text{ и } \varrho = \varrho(m_v), \tag{1.2}$$

где

$$m_u = \frac{x}{2\sqrt{D_u t}}; \quad m_v = \frac{x}{2\sqrt{D_v t}}; \quad m_u = m_v\sqrt{\delta}; \quad \delta = \frac{D_v}{D_u}. \tag{1.3}$$

Тогда

$$\frac{\partial^2 u}{dm_u^2} + 2m_u \frac{du}{dm_u} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d^2\varrho}{dm_v^2} + 2m_v \frac{d\varrho}{dm_v} = 0. \tag{1.4}$$

Случай А. Начальные условия (см. рис. 3)

$$\begin{aligned} \text{при } t = 0 \quad & x < 0, \quad u = u_0, \quad \varrho = 0, \\ & x > u, \quad u = 0, \quad \varrho = \varrho_0 \end{aligned} \tag{1.5}$$

преобразуются в новых координатах (1.3) к виду

$$\begin{aligned} \text{при } m = -\infty, \quad & u = u_0, \quad \varrho = 0, \\ m = +\infty, \quad & u = 0, \quad \varrho = \varrho_0. \end{aligned} \tag{1.6}$$

Решения уравнений (1.4) при граничных условиях (1.6) имеют вид (см. рис. 4а):

$$u = u_0 \frac{1 - \Phi(m_v\sqrt{\delta})}{2} \quad \text{и} \quad \varrho = \varrho_0 \frac{1 + \Phi(m_v)}{2}, \tag{1.7}$$

где

$\Phi(m) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^m e^{-\beta^2} d\beta$ — интеграл ошибок. Отсюда характеризующее пересыщение произведение будет равно (см. рис. 5а)

$$\varkappa = \frac{u\varphi}{\frac{u_0}{2} \cdot \frac{\varphi_0}{2}} = [1 - \Phi(m_v\sqrt{\delta})][1 + \Phi(m_v)]. \tag{1.8}$$

Значение $m_{\max}$, при котором величина $\varkappa$ имеет максимум, определяется из условия

$$\frac{d\varkappa}{dm_v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left\{\sqrt{\delta}\, e^{-m_v^2\delta}[1 + \Phi(m_v)] - e^{m_v^2}[1 - \Phi(m_v\sqrt{\delta})]\right\} = 0. \tag{1.9}$$

Подставляя $m_{\max}$, полученное из (1.9) при разных значениях параметра δ, в (1.8) можно определить соответствующую величину $\varkappa_{\max}$

$$\begin{aligned} &\text{при } \delta \to 1 \quad m_{\max} \to 0, && \varkappa_{\max} \to 1, \\ &\text{при } \delta \to 0 \quad m_{\max} \to \infty, && \varkappa_{\max} \to 2, \\ &\text{при } \delta \to \infty \quad m_{\max} \to -\infty, && \varkappa_{\max} \to 2. \end{aligned} \tag{1.10}$$

Случай Б. Начальные условия

$$t = 0, \quad x > 0, \quad u = 0, \quad \varphi = \varphi_0 \tag{1.11}$$

и граничные условия

$$x = 0, \quad t > 0, \quad u = u_0, \quad \varphi = 0 \tag{1.12}$$

преобразуются в координатах (1.3) к виду

$$\begin{aligned} &\text{при } m = 0 && u = u_0, \ \varphi = 0, \\ &\text{при } m = +\infty && u = 0, \ \varphi = \varphi_0. \end{aligned} \tag{113}$$

Решение уравнений (1.4) (см. рис. 4б)

$$u = u_0[1 - \Phi(m_v\sqrt{\delta})], \quad \varphi = \varphi_0\Phi(m_v) \tag{1.14}$$

и

$$\varkappa = 4[1 - \Phi(m_v\sqrt{\delta})]\,\Phi(m_v) \quad \text{(см. рис. 5б)}. \tag{1.15}$$

Значение $m_{\max}$ и $\varkappa_{\max}$ находятся аналогично и

$$\begin{aligned} &\text{при } \delta \to 1 \quad \Phi(m_{\max}) = 0{,}5, && m_{\max} = 0{,}477, \quad \varkappa_{\max} = 1, \\ &\text{при } \delta \to 0 \quad m_{\max} \to \infty, && \varkappa_{\max} \to 4, \\ &\text{при } \delta \to \infty \quad m_{\max} \to 0, && \varkappa_{\max} \to 0. \end{aligned} \tag{1.16}$$

К § 2

Для уравнений диффузии (1.1) в обоих случаях (А и Б) начальные условия те же (1.5) и (1.11). При внесенной заранее затравке и $k = 0$ всюду $\varkappa = 0$, т. е. и весь капилляр значением $x = x_0 \sim \sqrt{t}$ разбивается на две области, в каждой из которых существует только один из компонентов реакции (см. рис. 6а и 6б).

Граничные условия.

Случай А:

$$\begin{aligned} &\text{1-я область} && \text{2-я область} \\ &x = -\infty \quad u = u_0, && x = +\infty, \ \varphi = \varphi_0, \\ &x = x_0 \quad u = 0, && x = x_0, \quad \varphi = 0. \end{aligned} \tag{2.1}$$

Случай Б:

$$\begin{aligned} &\text{1-я область} && \text{2-я область} \\ &x = 0, \quad u = u_0, && x = +\infty, \quad \varphi = \varphi_0, \\ &x = x_0, \quad u = 0, && x = x_0, \quad \varphi = 0. \end{aligned} \tag{2.2}$$

преобразуются в координатах (1.3) к виду:

Случай А:

$$\begin{aligned} &\text{1-я область} && \text{2-я область} \\ &m_u = -\infty, \ u = u_0, && m_v = +\infty, \ \varphi = \varphi_0, \\ &m_u = m_0\sqrt{\delta}, \ u = 0, && m_v = m_0, \quad \varphi = 0. \end{aligned} \tag{2.3}$$

Случай Б:

$$\begin{array}{lll} & \text{1-я область} & \text{2-я область} \\ & m_u = 0, \quad u = u_0, & m_v = +\infty, \quad v = v_0, \\ & m_u = m_0\sqrt{\delta}, \quad u = 0, & m_v = m_0, \quad v = 0, \end{array} \tag{2.4}$$

где

$$m_0 = \frac{x_0}{2\sqrt{D_v t}}. \tag{2.5}$$

Для обоих случаев осаждение продукта реакции идет при $x = x_0$, и если стехиометрические коэффициенты равны единице, то из равенства потоков обоих компонентов в сечении капилляра $x = x_0$ имеем:

$$-D_u \frac{\partial u}{\partial x}\bigg|_{x=x_0} = D_v \frac{\partial v}{\partial x}\bigg|_{x=x_0} \tag{2.6}$$

или в координатах (1.3)

$$-\frac{\partial u}{\partial m_v}\bigg|_{m_v=m_0} = \delta \frac{\partial v}{\partial m_v}\bigg|_{m_v=m_0}. \tag{2.7}$$

Решения уравнений (1.4) будут
для случая А (см. рис. 6а):

$$u = u_0 \frac{\Phi(m_0\sqrt{\delta}) - \Phi(m_v\sqrt{\delta})}{\Phi(m_0\sqrt{\delta}) + 1}; \qquad v = v_0 \frac{\Phi(m_v) - \Phi(m_0)}{1 - \Phi(m_0)}; \tag{2.8}$$

для случая Б (см. рис. 6б):

$$u = u_0 \frac{\Phi(m_0\sqrt{\delta}) - \Phi(m_v\sqrt{\delta})}{\Phi(m_0\sqrt{\delta})}; \qquad v = v_0 \frac{\Phi(m_v) - \Phi(m_0)}{1 - \Phi(m_0)}. \tag{2.9}$$

Значение m_0 находится из выражения
для случая А (см. рис. 7а):

$$\alpha\sqrt{\delta} = \frac{1 - \Phi(m_0)}{1 + \Phi(m_0\sqrt{\delta})} e^{-m_0^2(\delta-1)}; \tag{2.10}$$

для случая Б (см. рис. 7б):

$$\alpha\sqrt{\delta} = \frac{1 - \Phi(m_0)}{\Phi(m_0\sqrt{\delta})} e^{-m_0^2(\delta-1)}, \tag{2.11}$$

где $\alpha = \dfrac{v_0}{u_0}$ — безразмерный параметр.

Если скорость затравки определяется величиной

$$m_p = \frac{x_p}{2\sqrt{D_v t}}, \tag{2.12}$$

то приведенные решения остаются справедливыми для всех значений $m_p \geqslant m_0$.

Так как осаждение происходит только на затравке, то при $m_p < m_0$ на границе $x = x_0$, перемещающейся вдоль капилляра со скоростью m_0, осаждения не будет и во 2-й области [и в 1-й области для случая А при $m_0 < m_p < 0$ подача затравки по направлению отрицательных значений x] будут существовать оба компонента (рис. 6а и 6б). Тогда на границе подаваемой затравки, где происходит осаждение, условия для решения уравнений (1.4) будут

$$\text{при } x = x_p, \quad u_1 = u_2, \quad v = 0$$

$$-\left\{D_u \frac{\partial u_1}{\partial x} - D_u \frac{\partial u_2}{\partial x}\right\}_{x=x_p} = D_v \frac{\partial v_2}{\partial x}, \tag{2.13}$$

где индексы 1 и 2 соответствуют значениям концентраций в 1-й и 2-й областях. Эти условия в координатах (1.3) имеют вид

$$m = m_p,\ u_1 = u_2,\ v = 0,$$

$$-\left\{\frac{\partial u_1}{\partial m_v} - \frac{\partial u_2}{\partial m_v}\right\}_{m_v = m_p} = \delta \frac{\partial v_2}{\partial m_v}. \tag{2.14}$$

Для 2-й области решения уравнений (1.4) будут при $m_p < m_0$ для случая А (см. рис. 8а):

$$u_2 = \frac{u_0}{2}\left\{1 - \frac{1 - \Phi(m_0)}{1 + \Phi(m_0\sqrt{\delta})} \cdot \frac{1 + \Phi(m_p\sqrt{\delta})}{1 - \Phi(m_p)} e^{(m_p^2 - m_0^2)(\delta - 1)}\right\}[1 - \Phi(m_v\sqrt{\delta})]$$

$$v_2 = v_0 \frac{\Phi(m_v) - \Phi(m_p)}{1 - \Phi(m_p)}; \tag{2.15}$$

для случая Б (см. рис. 8б):

$$u_2 = u_0\left\{1 - \frac{1 - \Phi(m_0)}{\Phi(m_0\sqrt{\delta})} \cdot \frac{\Phi(m_p\sqrt{\delta})}{1 - \Phi(m_p)} e^{(m_p^2 - m_0^2)(\delta - 1)}\right\}[1 - \Phi(m_v\sqrt{\delta})]$$

$$v_2 = v_0 \frac{\Phi(m_v) - \Phi(m_p)}{1 - \Phi(m_p)} \tag{2.16}$$

и возникающее пересыщение во 2-й области определяется величиной $\varkappa$ для случая А (см. рис. 9):

$$\varkappa = 2 \cdot \left\{1 - \frac{1 - \Phi(m_0)}{1 - \Phi(m_p)} \cdot \frac{1 + \Phi(m_p\sqrt{\delta})}{1 + \Phi(m_0\sqrt{\delta})} e^{(m_p^2 - m_0^2)(\delta - 1)}\right\} \cdot$$

$$\cdot \frac{[1 - \Phi(m_v\sqrt{\delta})][\Phi(m_v) - \Phi(m_p)]}{1 - \Phi(m_p)}; \tag{2.17}$$

для случая Б (см. рис. 9):

$$\varkappa = 2\left\{1 - \frac{1 - \Phi(m_0)\,\Phi(m_p\sqrt{\delta})}{1 - \Phi(m_p)\,\Phi(m_0\sqrt{\delta})} e^{(m_p^2 - m_0^2)(\delta - 1)}\right\} \frac{[1 - \Phi(m_v\sqrt{\delta})][\Phi(m_v) - \Phi(m_p)]}{1 - \Phi(m_p)}, \tag{2.18}$$

откуда следует, что пересыщение во 2-й области может возникнуть только при $m_p < m_0$.

Осаждение, происходящее на самой границе $x = x_p$, определяется количеством подходящих к сечению компонентов реакции в единицу времени

$$W = -D_u \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{x = x_p} = D_v \left.\frac{\partial v}{\partial x}\right|_{x = x_p} \tag{2.19}$$

или в координатах (1.3) при $m_v = m_p = m_0$

$$W = -D_u \left.\frac{\partial u}{\partial m_v}\right|_{m_v = m_0} = D_v \left.\frac{\partial v}{\partial m_v}\right|_{m_v = m_0}. \tag{2.20}$$

Откуда для случаев А и Б

$$W = \sqrt{D_v}\ \frac{v_0}{1 - \Phi(m_0)}\ \frac{e^{-m_0^2}}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}}, \tag{2.21}$$

и плотность образующегося с течением осадка Q определится из условия

$$W dt = Q dx, \tag{2.22}$$

где dx и dt связаны между собой полученным выражением (2.3)

$$dx = m_0 \sqrt{\frac{D_v}{t}}\, dt, \tag{2.23}$$

тогда для случаев А и Б

$$Q = \frac{v_0}{1 - \Phi(m_0)} \frac{e^{-m_0^2}}{m_0} = \text{const} \tag{2.24}$$

и при $\delta = 1$ $D_u = D_v$; подставляя $1 - \Phi(m_0)$ из (2.10) и 2.11), получаем для случая А:

$$Q = \frac{(u_0 + v_0)\, e^{-m_0^2}}{2\sqrt{\pi}\, m_0}; \tag{2.25}$$

для случая Б:

$$Q = \frac{(u_0 + v_0)\, e^{-m_0^2}}{\sqrt{\pi}\, m_0} \tag{2.26}$$

К § 3

Начальные и граничные условия те же, что в § 1 (см. (1.5), (1.6), (1.11), (1.12) (1.13)). Компоненты реакции оба в течение всего процесса существуют по всей длине капилляра. Осаждение продукта реакции происходит в области, занимаемой вносимой затравкой. В этой области (назовем ее 2-й областью) уравнения диффузии записываются в виде:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - q, \qquad \frac{\partial v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - q, \tag{3.1}$$

где q — количество осаждающегося компонента реакции на единице длины капилляра в единицу времени при стехиометрических коэффициентах, равных единице. Кроме того, в этой области концентрации должны удовлетворять условию

$$uv = k. \tag{3.2}$$

В других областях капилляра, где нет осаждения продукта реакции, дифференциальные уравнения реакции имеют вид (1.1). Вычитанием уравнений (3.1) освобождаемся от величины q. Обозначив разность концентрации в данном сечении капилляра

$$u - v = M, \tag{3.3}$$

получаем уравнение для 2-й области

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial (u - v)}{\partial t} = D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - D_v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \tag{3.4}$$

которое приводим к уравнению с одной неизвестной функцией M путем подстановки значений u и v, найденных из системы уравнений для 2-й области

$$\left.\begin{aligned} u - v &= M \\ uv &= k, \end{aligned}\right\} \tag{3.5}$$

тогда уравнение (3.4) перепишется в виде

$$\frac{\partial M}{\partial t} = (D_u - D_v) \frac{k}{2(M^2 + 4k)^{3/2}} \left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)^2 + \left\{\frac{D_u + D_v}{2} + \frac{D_u - D_v}{2} \frac{M}{\sqrt{M^2 + 4k}}\right\} \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \tag{3.6}$$

Аналогично § 1 решение уравнения (3.6) ищем в виде

$$M = M(m_v) \tag{3.7}$$

(ср. (1.2) и (1.3)), что дает для M:

$$\frac{1}{4D_v}\left\{D_u + D_v + \frac{(D_u - D_v) M}{\sqrt{M^2 + 4k}}\right\} \frac{d^2 M}{dm_v^2} + \frac{(D_u - D_v) k}{4D_v (M^2 + 4k)^{3/2}} \left(\frac{dM}{dm_v}\right)^2 + m_v \frac{dM}{dm_v} = 0. \tag{3.8}$$

Это уравнение легко решается для M при $D_u = D_v = D$, что мы в дальнейшем и полагаем, т. е. $\delta = 1$ и $m_u = m_v = m$, тогда

$$\frac{d^2M}{dm^2} + 2m\frac{dM}{dm} = 0. \tag{3.9}$$

Последнее уравнение справедливо не только для 2-й области, а для всего капилляра, так как из уравнений (1.1) имеем при $D_u = D_v$;

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D\frac{\partial^2 M}{\partial x^2}; \tag{3.10}$$

следовательно, функция $M = u - v$ находится сразу для всего капилляра. Граничные условия для решения уравнения (3.9) для случая А:

$$\left.\begin{matrix} x = -\infty \\ m = -\infty \end{matrix}\right\} M = u_0$$

$$\left.\begin{matrix} x = +\infty \\ m = +\infty \end{matrix}\right\} M = -v_0; \tag{3.11}$$

для случая Б:

$$\left.\begin{matrix} x = 0 \\ m = 0 \end{matrix}\right\} \quad M = u_0$$

$$\left.\begin{matrix} x = +\infty \\ m = +\infty \end{matrix}\right\} M = -v_0 \tag{3.12}$$

дают для M следующие решения:

для случая А:

$$M = \frac{1}{2}[u_0 - v_0 - (u_0 + v_0)\Phi(m)], \tag{3.13}$$

для случая Б:

$$M = u_0 - (u_0 + v_0)\Phi(m). \tag{3.14}$$

Решением системы уравнений (3.5) находим значения концентраций во 2-й области для обоих случаев А и Б:

$$u_2 = \frac{1}{2}\left(\sqrt{M^2 + 4k} + M\right)$$

$$v_2 = \frac{1}{2}\left(\sqrt{M^2 + 4k} - M\right), \tag{3.15}$$

где M определяется соответственно случаям А и Б по (3.13) и (3.14). Далее, рассматриваем случаи А и Б последовательно.

Случай А. Капилляр разбит на 3 области (см. рис. 10). Затравка подается от $x = 0$ в обе стороны со скоростями соответственно m_p^+ и m_p^-, причем граница 2-й области определяется x_p^- и x_p^+ и $m_p^- < m < m_p^+$. Условия для границ области в координатах (1.3) (индексы концентраций соответствуют номерам областей)

$$\text{при} \quad m = m_p^+ \quad u_3 = u_2, \quad v_3 = v_2$$
$$u_3 v_3 = u_2 v_2 = k; \tag{3.16}$$

$$\text{при} \quad m = m_p^- \quad u_1 = u_2, \quad v_1 = v_2,$$
$$u_1 v_1 = u_2 v_2 = k \tag{3.17}$$

позволяют найти концентрации компонентов по всему капилляру: для 1-й области

$$u_1 = u_0 + c_1 [1 + \Phi(m)],$$
$$v_1 = \left(\frac{u_0 + v_0}{2} + c_1\right) [1 + \Phi(m)], \tag{3.18}$$

где

$$c_1 = -\frac{2u_0 - \sqrt{M_p^2 + 4k} - M_p}{2\left[1 + \Phi\left(m_p^-\right)\right]}; \tag{3.19}$$

для 3-й области:

$$u_3 = \left(\frac{u_0 + v_0}{2} - c_3\right) [1 - \Phi(m)],$$
$$v_3 = v_0 - c_3 [1 - \Phi(m)], \tag{3.20}$$

где

$$c_3 = \frac{2v_0 - \sqrt{M_p^{+2} + 4k} + M_p^+}{2\left[1 - \Phi\left(m_p^+\right)\right]} \tag{3.21}$$

а M_p соответствует значению M на границах m_p^- и m_p^+. Если $\varkappa_p$ есть значение $\varkappa$, соответствующее насыщенному раствору, т. е.

$$\varkappa_p = \frac{4(uv)_p}{u_0 v_0} = \frac{4k}{u_0 v_0}, \tag{3.22}$$

то если в рассматриваемых 1-й и 3-й областях имеются места, где $\varkappa > \varkappa_p$, то в этих местах раствор пересыщен, а если везде $\varkappa < \varkappa_p$, то раствор недосыщен. На границах областей m_p^- и m_p^+ $\varkappa = \varkappa_p$ $(uv = k)$, и для определения степени насыщенности раствора в 1-й и 3-й областях необходимо исследовать поведение $\frac{\partial \varkappa}{\partial m}$ вблизи этих границ, т. е. определить знак $\left.\frac{\partial \varkappa}{\partial m}\right|_{m=m_p^-}$ и $\left.\frac{\partial \varkappa}{\partial m}\right|_{m=m_p^+}$. Так, например, для 3-й области из (3.20) имеем

$$\varkappa = \frac{4}{u_0 v_0}\left\{\left[\frac{u_0 + v_0}{2} - c_3\right] v_0 [1 - \Phi(m)] - \left[\frac{u_0 + v_0}{2} - c_3\right] c_3 [1 - \Phi(m)]^2\right\} \tag{3.23}$$

и

$$\left.\frac{\partial \varkappa}{\partial m}\right|_{m=m_p^+} = \frac{4}{u_0 v_0}\left(\frac{u_0 + v_0}{2} - c_3\right)\left\{2c_3\left[1 - \Phi\left(m_p^+\right)\right] - v_0\right\} \left.\frac{\partial \Phi(m)}{\partial m}\right|_{m=m_p^+}; \tag{3.24}$$

здесь множитель

$$\frac{u_0 + v_0}{2} - c_3 \tag{3.25}$$

всегда положителен, а знак множителя

$$2c_3\left[1 - \Phi\left(m_p^+\right)\right] - v_0 \tag{3.26}$$

зависит от входящих в него значений u_0, v_0, k и m_p^+, от выбора величины которых, следовательно, зависит знак $\left.\frac{\partial \varkappa}{\partial m}\right|_{m=m_p^+}$. При некотором значении скорости подачи затравки $m_p^+ = m_0^+$, определяемой из выражения

$$\Phi\left(m_0^+\right) = \frac{u_0 v_0 - 4k}{v_0(u_0 + v_0)} = \frac{1 - \varkappa_p}{1 + \alpha}, \tag{3.27}$$

$\left.\frac{\partial x}{\partial m}\right|_{m=m_p^+} = 0$ на границе m_p^+ не происходит ни осаждения, ни растворения (см. рис. 12, ср. с рис. 11 и 13). Этот же результат можно получить из рассмотрения скорости осаждения W, например, на границе 2-й и 3-й областей при $m = m_p^+$. Скорость осаждения на границе определяется разностью потоков веществ, подходящих к данному сечению x_p^+, т. е.

$$W = -D\left(\frac{\partial u_2}{\partial x} - \frac{\partial u_3}{\partial x}\right)\Bigg|_{x=x_p^+} = D\left(\frac{\partial v_3}{\partial x} - \frac{\partial v_2}{\partial x}\right)\Bigg|_{x=x_p^+}. \tag{3.28}$$

Составив выражение $(u_2 + v_2)W$ и замечая, что на границе этих областей $u_2 = u_3$, $v_2 = v_3$, получаем для W на границе

$$W = \frac{D}{u_2 + v_2}\frac{\partial(u_3 v_3)}{\partial x}\Bigg|_{x=x_p^+} \tag{3.29}$$

откуда следует, что в зависимости от значения параметров, входящих в выражения для концентраций в 3-й области, скорость осаждения на границе областей может принимать как положительные, так и отрицательные значения, следствием чего на границе будет происходить или осаждение, или растворение затравки. Скорость осаждения обращается в ноль при некотором значении $m_p^+ = m_0^+$, определяемом из (3.27).

Плотность осадка образующегося с течением времени во 2-й области, определяется значением интеграла

$$Q = \int q\,dt, \tag{3.30}$$

где q находится подстановкой значений производных в уравнение (3.1)

$$q = \frac{(u_0 + v_0)^2 e^{-2m^2} k}{2\pi t\,(M^2 + 4k)^{3/2}} > 0, \tag{3.31}$$

т. е. действительно всюду внутри области осаждения q положительно. Значение $m_{\max}$, соответствующее значению $q_{\max}$, определяется из условия

$$\frac{\partial q}{\partial m} = \frac{(u_0 + v_0)^2 k e^{-2m^2}}{1\pi t\,(M^2 + 4k)^{5/2}}\left[\frac{3}{\sqrt{\pi}}(u_0 + v_0)Me^{-m^2} - 4m\,(M^2 + 4k)\right] = 0, \tag{3.32}$$

откуда место $q_{\max}$ находится вблизи значения $M = 0$ при малых значениях k. При малых значениях k резкость максимума q позволяет приближенно вычислить интеграл (3.30) путем замены подинтегральной функции функцией Гаусса

$$q = f(m) \cong f(m_{\max})\,e^{-\beta(m - m_{\max})^2} \tag{3.33}$$

и пределы интегрирования расширить до $-\infty$ и $+\infty$. Тогда

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} f(m)\,dm = f(m_{\max})\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}, \tag{3.34}$$

где

$$\text{при } M^2 \ll 4k \quad \beta = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dm^2}[\ln f(m)]_{m=m_{\max}} \cong \frac{3}{8}\frac{(u_0 + v_0)^2 e^{-2m^2}}{\pi k}$$

$$f(m_{\max}) \cong \frac{e^{-2m_{\max}^2}}{m_{\max}(4k)^{3/2}} \tag{3.35}$$

и окончательно

$$Q = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{2}{3}}\frac{u_0 + v_0}{m_{\max}}e^{-m_{\max}^2} = \text{const}. \tag{3.36}$$

Случай Б. Весь ход решения аналогичен случаю А, за исключением определения скорости движения границы растворения m_p'. При пренебрежении количеством внесенной в капилляр затравки Q_1 определяется из условия полного растворения на границе 1-й и 2-й областей всего образовавшегося во 2-й области осадка:

$$W'dt = (Q + Q_1)\,dx \text{ или } W'Ddt = Q\,dx, \tag{3.37}$$

где

$$W' = -D\left\{\frac{\partial u_2}{\partial x} - \frac{\partial u_1}{\partial x}\right\}_{x=x_p'} = D\left\{\frac{\partial v_1}{\partial x} - \frac{\partial v_2}{\partial x}\right\}_{x=x_p'} \tag{3.38}$$

и

$$dx = m_p'\sqrt{\frac{D}{t}}\,dt, \tag{3.39}$$

что после подстановки значений производных на границе m_p' дает

$$\frac{u_0\left(M_p - \sqrt{M_p'^2 + 4k}\right) + 4k}{\Phi(m_p')\sqrt{M_{p'}^2 + 4k}} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\,\frac{(u_0 + v_0)\,m_p' e^{m_p'^2 - m_{\max}^2}}{m_{\max}} \tag{3.40}$$

и при $\Phi(m_p') \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,m_p'$; $M \cong u_0$ приближенно получаем

$$m_p'^2 \approx \frac{k m_{\max}}{u_0(u_0 + v_0)}\sqrt{\frac{2}{3}}\,e^{m_{\max}^2}, \tag{3.41}$$

где $m_{\max}$ определено из условия (3.32).

Поступила
10.VI.1948 г.

О МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ФОРМУЛИРОВКЕ ТЕОРИИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Я. Б. Зельдович и О. М. Тодес

В настоящее время можно считать установленным, что причиной образования периодически расположенных осадков является способность растворов к пересыщению. Мы рассматриваем реакцию двух растворенных веществ (a, b) с образованием нерастворимого осадка.

Первоначально вещества пространственно разделены, например a находится слева и b — справа от начала координат; возможность образования осадка зависит от взаимной диффузии a и b.

Если бы пересыщения не было, то ни в одной точке a и b не могли бы существовать одновременно, и осаждение в каждый данный момент происходило бы на границе двух областей: области *I*, занятой веществом a, и области *II*, занятой веществом b.

Граница, на которой происходит в каждый данный момент осаждение, перемещается в пространстве.

Направление перемещения зависит от того, какое из двух веществ диффундирует быстрее. Под скоростью диффузии мы подразумеваем не величину коэффициента диффузии, а отношение диффузионного потока вещества на покоящуюся поверхность осаждения (на которой концентрация равна нулю) к стехиометрическому коэффициенту, с которым данное вещество входит в реакцию осаждения.

Подробная математическая теория осаждения (в том числе и теория границы осаждения) в отсутствие пересыщения развита в другом месте*. Здесь нам достаточно знать, что скорость диффузии, а следовательно, и скорость перемещения границы осаждения зависят не только от коэффициентов диффузии двух веществ a и b, но и от их начальных концентраций в растворах и от стехиометрического отношения реакции осаждения.

Очевидно, что концентрация вещества, способного диффундировать, нигде не может терпеть разрыва. В задаче об осаждении без пересыщения осаждение происходит на границе областей в одной из которых (I) есть только вещество a и, следовательно, $b = 0$, а во второй (II) $b > 0$, $a = 0$.

Но если справа от границы $a = 0$, то отсюда следует, что и в области *I*, где $a > 0$, распределение концентрации a должно быть таким, что a стремится к нулю при приближении к границе; то же относится и к распределению b в области *II*. Кривые a и b даны на схеме рис. 1.

Примем для определенности, что граница перемещается слева направо, так как скорость диффузии a больше, чем скорость диффузии b; именно этот случай показан на рис. 1.

Что произойдет, если, начиная с момента, показанного на рис. 1, прекращается образование зародышей осадка при малом пересыщении, тогда как рост кристаллов осадка там, где к ним поступают оба вещества a и b, будет продолжаться?

---

* См. предыдущую статью Афанасьева, Зельдовича и Тодеса.

Соответствующее распределение через некоторое время после прекращения образования зародышей показано на рис. 2. Вещество a диффундирующее быстрее, проникает в область II, между тем как концентрация на границе попрежнему будет равна нулю, так как вещество b поступает к границе медленнее, чем a, и потому связывается с a на границе, где уже имеются кристаллы осадка.

Таким образом, в области II создается пересыщение. Будем измерять величину пересыщения произведением ab. Очевидно, что максимальное пересыщение в каждый данный момент находится на некотором расстоянии от границы, так как на границе $b = 0$; с течением времени максимальное пересыщение возрастает по величине, а местоположение максимума отделяется от границы * (см. схему рис. 3).

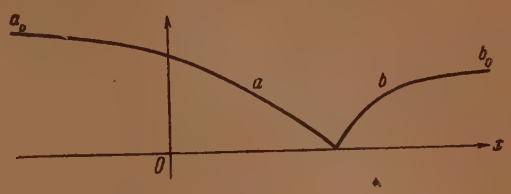


Рис. 1

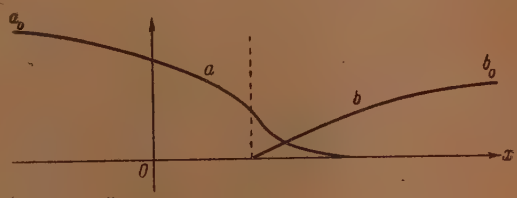


Рис. 2

Если мы примем, что для начала образования осадка необходимо достижение определенного пересыщения $(ab)_{кр}$, то из сказанного видно, что новый осадок образуется на некотором расстоянии от границы, в точке $x_{кр.}$ (рис. 3).

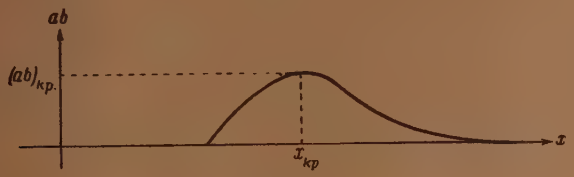


Рис. 3

В следующий момент после образования осадка на новом месте концентрация a и b вблизи $x_{кр.}$ упадет (притом так, что одна из этих величин — a или b — обратится в ноль). Сохраняя те же предположения, мы придем к выводу, что следующий осадок образуется на некотором расстоянии от $x_{кр.}$, и т. д. Таким образом, качественно вполне ясно, каким образом кристаллизация с пересыщением приводит к образованию периодических осадков.

Описанная картина явления не нова и приведена здесь для полноты изложения. Однако до сих пор эти качественно правильные взгляды не были использованы для построения полной количественной теории явления.

Ближайшей задачей такой теории является установление связи между пространственным распределением осадков и протеканием процесса во времени, с одной стороны, и концентрацией раствора,

* Эти выводы остаются в силе, если заменить ab, как меру пересыщения, любой другой возрастающей функцией, равной нулю там, где равны нулю a и b.

скоростью диффузии, скоростью роста кристаллов и вероятностью образования зародышей, с другой стороны.

В работах Шемякина и сотрудников установлены весьма важные закономерности:

1) пропорциональность корню из времени расстояния осадка от первоначального места соприкосновения раствора и 2) распределение осадков по расстоянию в геометрической прогрессии*.

В теоретической части Шемякин основывается на совершенно незаконном применении волновой механики к диффузионному движению вещества в растворе. Принимая выводы Шемякина как ценные обобщения опытных данных, мы полностью отказываемся от его теории и в дальнейшем будем строить теорию на основе представлений о диффузии и пересыщении. При этом наряду с обычными упрощениями (постоянство коэффициента диффузии, пренебрежение объемом осадка и т. п.) мы примем следующие идеализированные предположения о процессе кристаллизации:

1) вероятность образования зародышей равна нулю при $ab < (ab)_{кр.}$ и равна бесконечности, т. е. зародыши образуются мгновенно, при $ab > (ab)_{кр.}$;

2) скорость кристаллизации равна нулю в отсутствие зародышей и равна бесконечности при одновременном наличии зародышей и обоих веществ a и b.

В действительности из теории пересыщения следует, что, как правило, вероятность образования зародышей должна весьма резко зависеть от величины пересыщения, что и позволяет говорить о практической границе пересыщения $(ab)_{кр.}$. При концентрациях, сравнимых с теми, которые необходимы для образования зародышей, скорость кристаллизации должна быть велика.

Развивая теорию, мы выясним позже, какие стороны явления потребуют для своего описания отказа от сделанных предположений 1) и 2) о существовании резкой границы $(ab)_{кр.}$ и мгновенности процессов. Предположения 1) и 2) о кинетике образования зародышей и кристаллизации сформулированы так, что они не содержат никаких величин размерности времени; кинетика характеризуется только критическим значением $(ab)_{кр.}$.

Рассмотрим процесс в плоской задаче, причем области I и II простираются неограниченно. Время и координату будем отсчитывать от момента и места начального соприкосновения растворов.

В такой постановке задачи нам, кроме $(ab)_{кр.}$, заданы только величины a_0, b_0 и коэффициенты диффузии D_a, D_b.

Отношения одноименных величин — $\frac{a_0}{b_0}$, $\frac{D_a}{D_b}$, $\frac{(ab)_{кр.}}{a_0 b_0}$ — дадут нам безразмерные критерии, от величины которых зависит характер процесса — образование осадков в I или во II области и частота расположения осадков. Для дальнейшего весьма важно, что, не имея величин размерности длины или времени, мы всегда должны иметь x и t в единственной безразмерной комбинации $\frac{x}{\sqrt{Dt}}$.

С одной стороны, отсюда непосредственно следует, что место x_n и момент t_n очередного n-го осадка должны быть связаны простой зависимостью

$$x_n = \text{const}\sqrt{Dt_n}. \tag{1}$$

* См. также Rayleigh, Phil. Mag., 38, 738, 1919.

Такая связь может считаться тривиальной для диффузионного процесса *.

С другой стороны, в нашей постановке задачи невозможно выразить каждую из величин в отдельности — x_n и t_n — через номер n осадка и константы D_a, D_b, a_0, b_0, $(ab)_{кр}$, характеризующие систему.

Для того чтобы составить величину размерности длины x_n, обязательно необходимо, чтобы в числе заданных свойств системы была, кроме указанных D_a, D_b, a_0, b_0, $(ab)_{кр.}$, еще какая-нибудь величина размерности длины или размерности времени, или во всяком случае размерности такой, чтобы длина и время входили не в таком соотношении, в котором они входят в выражение коэффициента диффузии D см^2 / сек.

Наиболее естественно в качестве такой величины взять вероятность возникновения зародыша за единицу времени на единицу длины** W_0 при заданной концентрации реагирующих веществ, например a_0, b_0. Такая вероятность имеет размерность 1 / см · сек; включив W_0 в число констант, характеризующих систему, мы сможем построить величину размерности длины

$$X = \sqrt[3]{D / W_0} \tag{2}$$

и величину размерности времени

$$T = 1 / \sqrt[3]{D / W_0} \tag{3}$$

и окончательно получим выражение x_n вида

$$x_n = \sqrt[3]{\frac{D_a}{W_0}}\; f\left(\frac{D_b}{D_a}, \frac{b_0}{a_0}, \frac{(ab)_{кр.}}{a_0 b_0}, n\right) = X \cdot f. \tag{4}$$

Введя величину W_0, мы должны отказаться от предположения о мгновенном образовании зародышей при $ab > (ab)_{кр.}$ и, следовательно, должны как-то иначе определить самую величину $(ab)_{кр.}$.

Задав W_0, нужно будет охарактеризовать систему также зависимостью вероятности образования зародыша от концентрации

$$W(a, b) = W_0 \varphi\left(\frac{a}{b_0}, \frac{b}{b_0}\right), \tag{5}$$

где φ — безразмерная функция.

Кроме (или взамен) величины W_0, характеризующей вероятность образования зародышей, в теорию могли бы также войти величины, характеризующие скорость роста осадка, которые также позволяют построить X и T — длину и время.

Заметим, что в такой точной теории уже не будет справедливым соотношение (1), поскольку, кроме времени t_n возникновения n-го осадка, есть еще и время T.

---

* В формуле (1) под D можно понимать любой из двух коэффициентов: D_a или D_b; выбор одного из них повлияет только на величину константы.

** На единицу длины, а не на единицу объема, поскольку мы рассматриваем одномерную теорию.

На первый взгляд из сказанного следует, что в тех предположениях, которые были сделаны в начале (1), (2), не вводя W_0, или других величин кроме D, a, $(ab)_{кр.}$, строить теории периодического осаждения совершенно невозможно, поскольку нельзя построить величину x_n.

В действительности, однако, построить приближенную теорию в предположениях 1), 2) можно.

Теорию эту можно рассматривать как предельный случай точной теории, справедливый при $x \gg X$, $t \gg T$ (т. е. при $n > 1$) и достаточно крутом ходе функции φ уравнения (5).

Такой предельный случай можно искать, построив точную теорию и переходя к пределу $x \gg X$, $n \to \infty$ в результатах точной теории. Однако практически этот путь невыполним ввиду огромной сложности точной теории.

В действительности, выполнение на опыте соотношения (5) указывает на то, что приближенная теория без W_0, X, T справедлива уже при малых n.

Нашей задачей является прямое построение приближенной теории, основывающейся на предположениях 1), 2), и преодоление трудности, связанной с тем, что в такой теории невозможно дать выражение x_n через n.

При этом мы заранее идем на то, что приближенная теория не будет полной, т. е. она не только численно отличается от точной, но и вовсе не отвечает на некоторые вопросы, например о величине x_n или, что то же, о числе осадков на данной длине.

Однако, как оказывается, приближенная теория позволяет все же подойти к определению ряда важных экспериментально наблюдаемых величин и в этом заключается ее определение.

В приближенной теории нельзя найти x_n, но если бы x_n было задано из каких-либо других соображений, то мы получили бы в свое распоряжение величину размерности длины, и следующее x_{n+1} должно быть в приближенной теории пропорционально

$$x_{n+1} = \gamma x_n, \tag{6}$$

где $\gamma > 1$.

Вообще говоря, γ должно зависеть от номера n. Однако приближенную теорию мы строим как предельный случай точной при больших n; если такой предельный случай существует, то должно существовать и предельное значение γ при больших n, не зависящее от n.

Существование предельного значения γ означает, что в приближенной теории, основанной на рассмотрении диффузии и пересыщения с резкой границей образования осадка $(ab)_{кр.}$ (см. предположения 1) 2)), осадки должны располагаться в геометрической прогрессии. Как указывалось, этот результат был уже ранее получен Шемякиным, хотя и на основе таких (волновых) представлений, которые нам представляются неправильными.

Для того чтобы последовательно провести приближенную теорию, примем, что предельное значение γ имеет место при любых n, т. е., что все осадки удовлетворяют приближенной теории. В таком случае между каким-то данным осадком и началом координат должно помещаться бесконечное число осадков.

Действительно, если от данного осадка x_n мы пойдем к предыдущему x_{n-1}, затем к x_{n-2} и т. д. по закону прогрессии

$$x_{n-1} = \frac{1}{\gamma} x_n; \quad x_{n-2} = \frac{1}{\gamma} x_{n-1} = \frac{1}{\gamma^2} x_n, \tag{7}$$

то никогда не придем к какому-то $x \equiv 0$.

В приближенной теории начало координат, являющееся «точкой сгущения» в любой малой области, включающей начало, расположено бесконечное число осадков; именно поэтому в приближенной теории нельзя говорить о каком-то определенном номере данного осадка — в формуле (6) оба числа n и $n+1$ бесконечны; по этой же причине в приближенной теории нельзя найти положение, например, пятого или десятого или сотого осадка, так как при любом конечном n $x_n \equiv 0$. Все эти парадоксы суть разные формы проявления той общей трудности приближенной теории, которую мы многократно подчеркивали выше — невозможности построить длину из величин, входящих в приближенную теорию.

То же самое относится, очевидно, и к времени t_n; в силу связи (5) времена также образуют геометрическую прогрессию со знаменателем γ^2 и также за любое малое время после начала процесса образуется бесконечное число осадков.

Задача приближенной теории заключается в определении двух безразмерных величин μ и γ, характеризующих наблюдаемое протекание периодического осаждения

$$\mu = \frac{x_n}{\sqrt{Dt_n}}; \quad \gamma = \frac{x_{n+1}}{x_n}. \tag{8}$$

Обе величины μ и γ имеют вполне определенный смысл, несмотря на то, что при нахождении μ и γ по приближенной теории значения n и $n+1$ в формулах (8) бесконечны. В действительности только в приближенной теории, только благодаря тому, что в этой теории $n \to \infty$, можно говорить об определенных, не зависящих от n значениях μ и γ.

Конечной целью теории является, следовательно, нахождение безразмерных μ и γ в зависимости от безразмерных D_b / D_a, b_0 / a_0 и $(ab)_{\text{кр.}} / a_0 b_0$. Для этого мы предлагаем следующий путь:

1) сперва, не задаваясь величиной $(ab)_{\text{кр.}}$, выберем произвольную пару значений γ и μ; тем самым мы полностью задаемся как мгновенным распределением (бесконечного числа) осадков, так и местом и временем возникновения все новых и новых осадков;

2) для заданного распределения и возникновения осадков и данных a_0, b_0 D_a, D_b решим задачу о диффузии веществ и реакции их.

При этом там и в те моменты, где осадка нет, решаем для каждого вещества свое, обычное, уравнение диффузии без реакции

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 b}{\partial t^2}. \tag{9}$$

Эти уравнения считаем справедливыми и там, где одновременно присутствуют оба вещества a и b.

В этом месте, где имеется осадок, происходит мгновенная реакция, и на искомые решения уравнений диффузии мы накладываем следующие условия

$$a = 0 \quad \text{или} \quad b = 0, \tag{10}$$

$$D_a \frac{\partial a}{\partial x}\bigg|_{x_n - 0} - D_a \frac{\partial a}{\partial x}\bigg|_{x_n + 0} = D_b \frac{\partial b}{\partial x}\bigg|_{x_n - 0} - D_b \frac{\partial b}{\partial x}\bigg|_{x_n + 0}. \tag{11}$$

Распределение концентраций a и b в искомом решении приближенно представлено на рис. 4. Функции $a(x, t)$ и $b(x, t)$ при данном t, как функции от x — гладкие между осадками. В каждой точке, в ко-

торой находится осадок, кривые терпят излом и одна из них (на рис. 4 — кривая b) падает до оси.

Уравнение (10) есть следствие предположения 2) о мгновенной реакции, уравнение (11), связывающее скачки производных на осадках, выражает стехиометрическое соотношение количеств a и b, подаваемых к осадку диффузией слева и справа и реагирующих между собой.

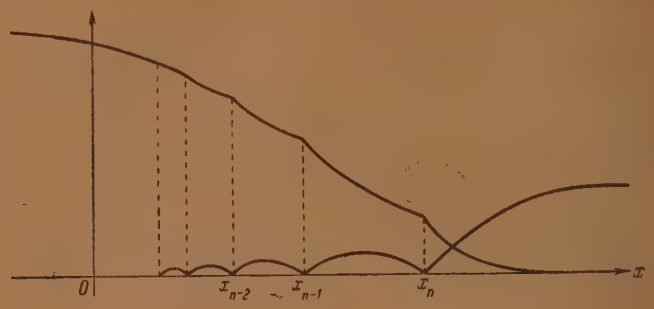


Рис. 4

Так как функции a и b имеют излом при $x = x_n$, то под $\left.\frac{\partial a}{\partial x}\right|_{x_n-0}$ подразумевается значение производной, взятое по левой ветви кривой вблизи x_n, $\left.\frac{\partial a}{\partial x}\right|_{x_n+0}$ — то же справа.

3) В результате проведения расчета мы определим искомое распределение $a(x, t)$ и $b(x, t)$ при наличии x осадков, распределение которых по пространству дано уравнением

$$x_{n-1} = \frac{1}{\gamma} x_n, \qquad x_{n-2} = \frac{1}{\gamma^2} x_n \tag{12}$$

(причем x_n можно задать произвольно), и возникших не одновременно, а так, что момент образования каждого осадка задан условием

$$t_n = \frac{x_n^2}{D\mu^2}; \qquad t_{n-1} = \frac{x_{n-1}^2}{D\mu^2}, \tag{13}$$

Очевидно, что решение это зависит также от выбранных значений γ, μ, x_n, так что можно записать решение в виде

$$a(x, t, \gamma, \mu, x_n), \; b(x, t, \gamma, \mu, x_n).$$

С помощью этих решений мы найдем, в частности, и распределение величины ab, характеризующей пересыщение, вблизи того места, где должен образоваться $(n+1)$-й осадок, т. е. при

$$x = x_{n+1} = \gamma x_n$$

и в соответствующий момент

$$t_{n+1} = \frac{x_{n+1}^2}{D\mu^2} = \frac{\gamma^2 x_n}{D\mu^2}.$$

Расставляя переменные в том же порядке, мы запишем

$$ab\,|_{n+1} = a\,(x, t, \gamma, \mu, x_n)\cdot b\,(x, t, \gamma, \mu, x_n) = a\left(\gamma x_n, \frac{\gamma^2}{\mu^2}\frac{x_n}{D}, \gamma, x_n\right)\cdot$$

$$\cdot\, b\left(\gamma x_n, \frac{\gamma^2}{\mu^2}\frac{x_n}{D}, \gamma, \mu, x_n\right). \tag{14}$$

Для того чтобы данное решение действительно удовлетворяло поставленной задаче при заданном критическом значении $(ab)_{\text{кр.}}$, необходимом для образования осадка, должны быть выполнены два условия:

1) выписанное выше значение ab в той точке и в момент, когда должен образоваться осадок, равно критическому

$$ab = (ab)_{\text{кр.}} \text{ при } x = \gamma x_n,\ t = \frac{\gamma^2}{\mu^2}\frac{x_n^2}{D}; \tag{15}$$

2) в этой точке и в этот момент величина ab, рассматриваемая, как функция x, должна иметь максимум. Если бы максимум ab не совпадал с x_{n+1}, то в момент t_{n+1}, когда в точке x_{n+1} выполнено (15), были бы соседние точки, в которых $ab > (ab)_{\text{кр.}}$; в этих соседних точках $(ab)_{\text{кр.}}$ было бы достигнуто раньше и осадок образовался бы раньше в этих точках, что противоречит принятому предположению о величинах γ и μ, из которых определена величина x_{n+1}.

Таким образом, мы получаем второе уравнение

$$\left.\frac{\partial ab}{\partial x}\right| = 0 \text{ при } x = \gamma x_n,\ t = \frac{\gamma^2}{\mu^2}\frac{x_n^2}{D}. \tag{16}$$

Два уравнения (15) и (16) и являются системой, необходимой и достаточной для нахождения двух неизвестных (первоначально выбранных нами произвольно) величин γ и μ по заданным

$$\frac{D_b}{D_a},\ \frac{b_0}{a_0},\ \frac{(ab)_{\text{кр.}}}{a_0 b_0}.$$

Можно показать, что размерные величины, входящие в (15) и (16), и, в частности, произвольно выбранное x_n тождественно выпадает из уравнений.

Этим исчерпывается вопрос о принципах расчета в приближенной теории.

Для практического проведения расчета можно рекомендовать преобразование уравнений к переменным

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{D_a t}};\ \tau = \ln t. \tag{17}$$

Первая переменная ξ тривиальна и часто применяется для решения нестационарных диффузионных задач.

Выбор второй переменной τ связан с особенностями рассматриваемой задачи. Конечно, логарифмировать можно лишь безразмерную величину, так что, строго говоря, следовало писать

$$\tau = \ln\frac{t}{C}, \tag{18}$$

где C — размерности времени; однако константа C выпадает из всех дальнейших расчетов. При $t \to 0$ $\tau \to -\infty$. В то время как моменты образования осадков, в зависимости от времени t, имеют точку сгущения при $t = 0$, так что осадки образуются тем реже, чем больше

t, в новой переменной τ осадки образуются равномерно, интервал τ между образованием двух осадков постоянен

$$\tau_{n+1} = \tau_n + 2\ln\gamma. \tag{19}$$

Координата ξ осадка в момент его образования всегда одна и та же

$$\xi_{0n} = \mu. \tag{20}$$

После своего образования осадок покоится, $x_n = \text{const}$.

В новых переменных

$$\xi_n = \mu e^{\frac{\tau_n - \tau}{2}} \tag{21}$$

осадок как бы перемещается к началу координат.

Преимущество новой системы переменных заключается в том, что в ней искомые решения $a(\xi, \tau)$ строго периодичны в зависимости от τ (с периодом $2\ln\gamma$), что облегчает решение задачи.

Уравнения диффузии в новых переменных имеют вид:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 a}{\partial \xi^2} + \frac{1}{2}\xi\frac{\partial a}{\partial \xi}, \tag{22}$$

т. е. подобно обыкновенному уравнению диффузии в движущемся потоке; граничные условия и уравнения (15), (16) для определения μ и γ не меняют своего вида.

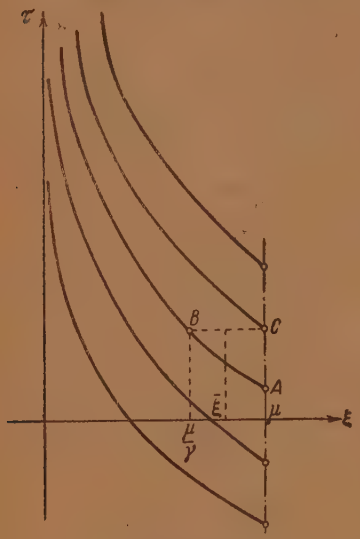


Рис. 5

В настоящей статье мы не дадим решения системы уравнений вида (22); решение их требует большого труда, хотя уравнения уже существенно и принципиально упрощены по сравнению с общей постановкой задачи о диффузии двух реагирующих веществ.

Заметим, что координата ξ_0 крайней точки, в которой $b = 0$, периодически уменьшается от μ (точка A рис. 5) до $\frac{\mu}{\gamma}$ (точка B), затем (в момент образования нового осадка) снова становится равной μ (точка C) и т. д. В первом приближении естественно еще дальше упростить задачу, задаваясь постоянным — средним — положением осадка при

$$\bar{\xi} = \frac{\mu}{2}\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right), \quad b = 0, \tag{23}$$

и найти распределение a и b по координате ξ, не зависящее от τ при таком условии. Решение этой задачи дано в статье Афанасьева, Зельдовича, Тодеса. В этой статье найдено также то положение осадка — ξ_1*, при котором в точке ξ_1 выполнены условия

$$a = 0, \quad b = 0,$$

* Положению осадка в координатах ξ, τ, не зависящему от τ, соответствует в координатах x, t перемещение осадка $x = \xi_1\sqrt{Dt}$ со скоростью, пропорциональной ξ_1. Осадок, в действительности неподвижный ($x = \text{const}$), в координатах ξ, τ с ростом τ приближается к оси (см. рис. 5).

т. е. положение нерастворимого осадка при кристаллизации без пересыщения. Очевидно, что следует искать решение с $\bar{\xi} < \bar{\xi}_1$.

Тогда при $\xi = \bar{\xi}$, $b = 0$, $a > 0$, и где-то справа от $\bar{\xi}$ — при $\xi = \xi_2$ — произведение ab достигает максимума, равного $(ab)_{кр.}$. Именно при этом ξ_2 образуется новый осадок, так что $\xi_2 = \mu$. Таким образом, уже в этом первом приближении, пользуясь стационарными расчетами цитированной статьи, можно решить задачу: задаваясь различными $\bar{\xi}$, находить μ, находить $(ab)_{кр.}$ и, наконец, находить γ по формуле

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{2\bar{\xi}}{\mu} - 1. \tag{24}$$

Задаваясь всевозможными значениями $\bar{\xi}$ от 0 до ξ_1, мы пройдем весь возможный в данной задаче $\left(\frac{D_a}{D_b}, a_0, b_0\right)$ диапазон изменения $(ab)_{кр.}$ и интерполяцией сможем находить μ и γ для данного $(ab)_{кр.}$. В действительности первое приближение все же слишком грубо, так как колебания положения осадка вокруг среднего того же порядка, что и расстояние между $\bar{\xi}$ и ξ_2; для количественного сопоставления теории с опытом придется рассматривать периодически зависящее от τ распределение концентраций, чего мы здесь делать не будем.

Чего можно ждать от сопоставления теории с опытом после преодоления расчетных трудностей? Два принципиальных условия теории гласящих, что в момент образования осадка

$$ab = (ab)_{кр.}, \quad \frac{\partial}{\partial x}(ab)_{кр.} = 0, \tag{25}$$

удается записать в виде двух уравнений

$$\varphi(\mu, \gamma) = \frac{(ab)_{кр.}}{a_0 b_0}, \tag{26}$$

$$\psi(\mu, \gamma) = \frac{1}{a_0 b_0} \frac{\partial (ab)}{\partial \xi} = 0. \tag{27}$$

Практически можно считать известными или во всяком случае измеримыми a_0, b_0, D_a, D_b*; однако критическое значение пересыщения $(ab)_{кр.}$ измерить весьма трудно.

Поэтому естественно, проведя с данной парой растворов измерения и найдя γ и μ на опыте, использовать для проверки правильности теории второе уравнение (27), и в случае удовлетворительного согласия уже с уверенностью пользоваться первым (26) для нахождения $(ab)_{кр.}$. Непосредственно критическое пересыщение можно измерить, если в опыте с периодическим осаждением не ограничиваться наблюдением образования осадков, а провести еще химическими, радиохимическими, оптическими или другими методами определение концентраций реагирующих веществ в зоне, в которой предстоит образование осадка.

В заключение остановимся на соотношении приближенной теории с порогом пересыщения и мгновенной кристаллизацией и точной теории, в которой раствор характеризуется определенной (весьма резкой)

---

* При пользовании электролитами, например $AgNO_3$ и K_2CrO_4, дающими осадок Ag_2CrO_4, необходимо будет учитывать влияние на диффузию вторых не реагирующих ионов NO_3^- и K^+.

зависимостью вероятности образования зародышей от пересыщения и определенной (не сильной) зависимостью времени кристаллизации от пересыщения и числа зародышей. Как мы видели, приближенная теория дает бесконечное число осадков вблизи начала координат, образующихся за малое время после соприкосновения растворов.

Очевидно, что в действительности все выводы, относящиеся к временам меньшим, чем время кристаллизации, неправильны. В течение этого первого периода получается большое пересыщение, образуются зародыши, но зародыши эти растут недостаточно быстро и не успевают снизить концентрацию в соседних слоях настолько, чтобы в этих слоях образование зародышей прекратилось. Поэтому в начальной стадии, в течение времени T_k порядка времени кристаллизации, вместо бесконечного числа раздельных осадков получается один сплошной осадок вблизи начала координат; периодическое образование осадков наступает лишь при $t > T_k$. Для того чтобы доказать это, рассмотрим — по порядку величины — закон изменения пересыщения после достижения критического $(ab)_{\text{кр.}}$ и образования первых зародышей.

Если в какой-то точке значение $(ab)_{\text{кр.}}$ достигнуто через время t после начала процесса и диффузия продолжается, тогда как кристаллизацией можно пренебречь, то по порядку величины

$$\frac{\partial (ab)}{\partial t} = \frac{ab}{t}. \tag{28}$$

Напротив, если диффузии нет, то в ходе кристаллизации, требующей времени T_k для своего завершения,

$$\frac{\partial (ab)}{\partial t} = -\frac{ab}{T_k}. \tag{29}$$

Следовательно, при наличии обоих процессов

$$\frac{\partial (ab)}{\partial t} = ab\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{T_k}\right). \tag{30}$$

Если $t < T_k$, то $\frac{\partial (ab)}{\partial t} > 0$, в данном месте в ходе кристаллизации даже при наличии зародышей, т. е. после достижения $(ab)_{\text{кр.}}$. Если в данном месте ab продолжает расти после достижения $(ab)_{\text{кр.}}$, то ab будет расти и в соседних точках; таким образом, в соседних точках, в которых ab было меньше (но близко) $(ab)_{\text{кр.}}$, будет достигнуто $(ab)_{\text{кр.}}$; зародыши осадка образуются сплошной полосой. Напротив, если $t > T_k$, то после начала кристаллизации в данном месте пересыщение, согласно (30), начнет падать, и по законам диффузии падение (ab) в данном месте вызовет падение (ab) в соседних точках; мы придем к картине периодического осаждения.

Таким образом, при учете времени кристаллизации T_k, за конечное время t на конечной длине x образуется конечное количество осадков.

Учитывая закон геометрической прогрессии образования осадков (формула (8)), получим по порядку величины число осадков:

$$n \cong \frac{\ln \frac{t}{T_k}}{2 \ln \gamma} = \frac{\ln \frac{x^2}{\mu^2 D T_k}}{2 \ln \gamma}. \tag{31}$$

Последний вопрос, как определить эффективное критическое значение $(ab)_{\text{кр.}}$, входящее в приближенную теорию, по непрерывной кри-

вой зависимости вероятности w образования зародыша от пересыщения ab, $w(ab)$. Принципиальный путь заключается в том, что мы задаемся определенным законом изменения пересыщения со временем вследствие диффузии

$$ab = f(t) \tag{32}$$

и строим интеграл, которым определяется вероятное число зародышей m в данном месте к данному моменту

$$m = \int_0^t w\,[f(t)]\,at. \tag{33}$$

Взяв ab в качестве переменной интегрирования, получим

$$m = \int_0^{ab} w\,(ab)\,\frac{1}{f}\cdot d\,(ab). \tag{34}$$

Зададимся определенным, необходимым для дальнейшей быстрой кристаллизации, числом зародышей m_0.

То значение ab, при котором достигается m_0 назовем критическим $(ab)_{\text{кр.}}$. Получим для определения $(ab)_{\text{кр.}}$ уравнение

$$n_0 = \int_0^{(ab)_{\text{кр.}}} w\,(ab)\,\frac{1}{f}\,d\,(ab), \tag{35}$$

уравнение, в котором искомая величина является верхним пределом интеграла. Если $w(ab)$ резко зависит от пересыщения, как это следует из теории Гиббса, то значение $(ab)_{\text{кр.}}$ лишь весьма слабо зависит от m_0 и от вида функции f. Именно поэтому мы и считаем возможным развивать теорию в предположении $(ab)_{\text{кр.}} = \text{const}$.

Выводы

1. Рассмотрены величины, которые должны входить в количественную теорию периодического осаждения, основанную на уже известных представлениях о диффузии реагирующих веществ и пересыщении при образовании осадка.

2. В пределе, по истечении достаточно большого времени после начала процесса, при рассмотрении явления можно пренебречь (считая малым) временем кристаллизации при наличии зародышей и можно ввести критическое значение пересыщения, приводящего к образованию зародышей.

3. В предельной теории, исходя из размерности, показано, что время образования осадка пропорционально квадрату его расстояния от места встречи растворов, а расстояния отдельных осадков образуют геометрическую прогрессию: теория, не содержащая констант размерности длины или времени, принципиально не может дать абсолютного положения осадка и дает лишь безразмерный знаменатель прогрессии.

4. Найдены переменные, в которых осаждение можно рассматривать как процесс с постоянным периодом; составлены уравнения и выписаны условия, определяющие периодичность образования осадка. Намечен принципиальный путь их решения.

5. Указан принципиальный путь сопоставления теории с опытом, проверки теории и определения критического пересыщения.

6. Рассмотрено соотношение предельной теории с точной теорией процесса и границы применимости первой.

Поступила
10. VI. 1948 г.

ПОГЛОЩЕНИЕ ГАЗА ИЗ ТОКА ВОЗДУХА СЛОЕМ ЗЕРНИСТОГО МАТЕРИАЛА. III

Я. Л. Забежинский, А. А. Жуховицкий, А. Н. Тихонов

В предыдущих сообщениях были сформулированы дифференциальные уравнения, описывающие поглощение газа зернистым материалом, и было дано решение этих уравнений.

В настоящем сообщении мы имеем в виду произвести сравнение развитой теории с экспериментом и установить на основании обработки экспериментальных данных зависимость кинетического коэффициента β от параметров, определяющих условия опыта, а также дать методы расчета динамики сорбции.

Как было показано в предыдущих сообщениях [1, 2, 3], решение дифференциальных уравнений, описывающих поглощение газа зернистым материалом, приводит к следующим зависимостям между концентрацией C на расстоянии L от времени θ для различных типов изотерм.

1. Для прямоугольной изотермы

$$\theta = k\left[L - \frac{\alpha}{\beta}\left(\ln\frac{C_0}{C} - 1\right)\right], \tag{1}$$

где $k = \frac{a_0}{\alpha C_0}$ так называемый «коэффициент защитного действия», α — скорость потока, C_0 — подводимая концентрация, a_0 — равновесная с C_0 адсорбция, β — кинетический коэффициент [4].

2. Для изотермы Генри будем иметь приближенно

$$\sqrt{\theta} = \sqrt{\frac{\Gamma}{\alpha}}\sqrt{L} - b\sqrt{\frac{\Gamma}{\beta}},$$

где $b = \Phi^{-1}\left[1 - \frac{C}{0{,}54\, C_0}\right]$ (Φ^{-1} — функция, обратная функции Крампа), $\Gamma = \frac{a_0}{C_0}$.

3. Для изотермы Лэнгмюра решение дано в виде безразмерных графиков, передающих функции

$$U = f(x, t) \quad v = \varphi(x, t), \tag{2}$$

где $U = \frac{C}{C_0}$ — безразмерная концентрация,

$x = \frac{\beta L}{\alpha}$ — безразмерная длина,

$t = \frac{\beta\theta}{(1+p)\Gamma}$ — безразмерное время,

$v = \frac{y}{C_0}$; y — равновесная с адсорбированным количеством a-концентрация.

Графики построены для различных областей изотермы Лэнгмюра $a = \frac{\gamma y}{1 + \frac{y}{y_1}}$ $\left(\text{или в безразмерном виде } a_1 = \frac{v}{1 + pv}\right)^*$, а именно при $p = 1$ и $p = 3$**. Для больших значений x и t даны асимптотические решения, отвечающие параллельному переносу фронта газа,

$$x = \sigma t + \ln 2 - 1 + \frac{\sigma}{\sigma - 1}\left[\frac{1}{\sigma}\ln 2(1 - U) - \ln 2\ U\right] \tag{3}$$

$$\sigma = 1 + p$$

или

$$\theta = \frac{a_0}{\alpha C_0}\left\{L - \frac{\alpha}{\beta}\left[\frac{1}{p}\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) + \ln\frac{C_0}{C} - 1\right]\right\}$$

Асимптотическое решение для распределения вещества по слою отвечает уравнению (3), в котором вместо U следует писать $\frac{a}{a_0}$.

В настоящей статье проводится сравнение с опытом полученных нами теоретических зависимостей.

Опыты проводились с активным углем (гравиметрический удельный вес 0,5), высушенным при 110° до постоянного веса, рассеянный по фракции через сито с диаметром отверстий 0,15 см; 0,2 см и 0,25 см.

В качестве сорбата применялся диэтиловый эфир, дважды перегнанный и высушенный. Была снята изотерма сорбции динамическим методом диэтилового эфира на активном угле при 14°. Полученные данные удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра:

$$y = \zeta\frac{y}{a} - y_1.$$

Величина адсорбции a выражена в мг/г угля и равновесная концентрация y в мг/л. Рассчитанная величина насыщения $\zeta = 200$ мг/г или 100 000 мг/л.

Нами снимались выходные кривые: $C = f(\theta)$ диэтилового эфира за слоем активного угля для различных значений L при следующих условиях опыта:

Серия № 1. Скорость потока $\alpha = 300$ см/мин. Средний диаметр зерен активного угля $d = 0{,}17$ см; концентрация сорбата $C_0 = 10$ мг/л; длина слоя $L = 1, 2, 3, 5$ и 8 см.

Серия № 2. $\alpha = 300$ см/мин; $d = 0{,}22$ см; $C_0 = 10$ мг/л; $L = 1, 2, 3, 5$ и 8 см.

Серия № 3. $\alpha = 600$ см/мин; $d = 0{,}22$ см; $C_0 = 10$ мг/л; $L = 1, 3, 5$ и 8 см.

Серия № 4. $\alpha = 1000$ см/мин; $d = 0{,}22$ см; $C_0 = 10$ мг/л; $L = 3, 5$ и 8 см.

---

* $a_1 = \frac{a}{C_0\gamma}$, $p = \frac{C_0}{y_1}$; y_1 — концентрация, отвечающая половине насыщения; ζ — величина насыщения; $\gamma = \frac{\zeta}{y_1}$. При $p = 1$ равновесная адсорбция отвечает половине насыщения, при $p = 3$ равновесная адсорбция отвечает $^3/_4$ насыщения.

Серия № 5. $\alpha = 2000$ см/мин; $d = 0{,}22$ см; $C_0 = 10$ мг/л; $L = 3, 5$ и 8 см.

Серия № 6. $\alpha = 300$ см/мин; $d = 0{,}22$ см; $C_0 = 20$ мг/л; $L = 1, 3, 5$ и 8 см.

Схема динамической установки обычная, употребляемая в сорбционной технике [5], динамическая трубка имела диаметр 2 см, эфирно-воздушная смесь применялась высушенная пятиокисью фосфора, температура опыта поддерживалась равной $14° \pm 1$.

Нарастание концентрации сорбата за слоем угля снималось с помощью интерферометра, предварительно калиброванного по эфирно-воздушной смеси. Точность отсчета около 0,3 мг/л.

Поскольку зависимость кинетического коэффициента от параметров, составляющая основную цель работы, определяется из сравнения всего опытного материала с теоретическими уравнениями, эта точность достаточна.

В табл. 1—6 приведены экспериментальные данные изменения концентрации $\frac{C}{C_0}$ за слоем активного угля со временем θ для 6 серий опытов.

Таблица 1

Серия № 1

$L = 1$ см		$L = 2$ см		$L = 3$ см		$L = 5$ см		$L = 8$ см	
$\frac{C}{C_0}$	θ мин	$\frac{C}{C_0}$	θ мин	$\frac{C}{C_0}$	θ мин	$\frac{C}{C_0}$	θ мин	$\frac{C}{C_0}$	θ мин
0,1	12	0,1	27	0,1	62	0,1	122	0,1	196
0,2	17	0,2	36	0,2	69	0,2	131	0,2	206
0,3	22	0,3	43	0,3	76	0,3	138	0,3	215
0,4	26	0,4	49	0,4	82	0,4	145	0,4	222
0,5	30	0,5	55	0,5	87	0,5	150	0,5	229
0,6	33	0,6	60	0,6	93	0,6	156	0,6	235
0,7	37	0,7	65	0,7	98	0,7	162	0,7	241
0,8	41	0,8	72	0,8	104	0,8	168	0,8	247
0,9	47	0,9	80	0,9	112	0,9	174	0,9	254
1,0	55	1,0	94	1,0	124	1,0	184	1,0	264

Таблица 2

Серия № 2

$L = 1$ см		$L = 2$ см		$L = 3$ см		$L = 5$ см		$L = 8$ см	
$\frac{C}{C_0}$	θ мин	$\frac{C}{C_0}$	θ мин	$\frac{C}{C_0}$	θ мин	$\frac{C}{C_0}$	θ мин	$\frac{C}{C_0}$	θ мин
0,09	9	0,15	23	0,07	49	0,10	102	0,07	191
0,20	16	0,22	26	0,13	52	0,20	115	0,13	200
0,26	19	0,30	32	0,20	55	0,30	127	0,20	206
0,35	22	0,41	41	0,31	64	0,40	133	0,26	212
0,46	28	0,48	50	0,41	76	0,50	148	0,31	218
0,52	31	0,52	53	0,50	82	0,60	157	0,39	230
0,59	34	0,61	62	0,54	91	0,70	166	0,44	236
0,72	40	0,72	71	0,61	100	0,80	173	0,50	242
0,78	43	0,78	74	0,70	106	0,90	182	0,57	248
0,87	46	0,89	80	0,85	118	1,00	193	0,61	254
0,94	49	0,98	86	0,89	124			0,67	260
1,00	55	1,00	89	0,98	133			0,72	263
				1,00	136			0,81	269
								0,91	278
								0,98	290
								1,00	293

Таблица 3

Серия № 3

$L = 1$ см		$L = 3$ см		$L = 5$ см		$L = 8$ см	
$\frac{C}{C_0}$	θ	$\frac{C}{C_0}$	θ	$\frac{C}{C_0}$	θ	$\frac{C}{C_0}$	θ
0,10	3	0,07	22	0,05	51	0,05	90
0,27	6	0,13	25	0,11	57	0,14	96
0,37	9	0,23	31	0,21	60	0,21	102
0,46	12	0,36	37	0,30	66	0,30	108
0,52	15	0,47	43	0,38	69	0,39	114
0,62	18	0,57	46	0,47	72	0,53	120
0,77	21	0,64	49	0,52	75	0,64	126
0,88	24	0,75	52	0,59	78	0,73	129
0,96	27	0,85	55	0,68	81	0,82	132
1,00	30	0,97	64	0,74	84	0,89	138
		1,00	70	0,78	87	0,96	144
				0,89	90	1,00	147
				0,93	96		
				1,00	102		

Таблица 4

Серия № 4

$L = 3$ см		$L = 5$ см		$L = 8$ см	
$\frac{C}{C_0}$	θ	$\frac{C}{C_0}$	θ	$\frac{C}{C_0}$	θ
0,08	9	0,08	18	0,08	39
0,20	15	0,20	23	0,24	45
0,34	21	0,33	29	0,34	54
0,52	27	0,43	38	0,42	63
0,64	30	0,61	44	0,56	69
0,80	33	0,75	48	0,70	72
0,87	36	0,88	53	0,80	75
0,96	39	0,95	59	0,92	78
1,00	45	1,00	62	1,00	82

Таблица 5

Серия № 5

$L = 3$ см		$L = 5$ см		$L = 8$ см	
$\frac{C}{C_0}$	θ	$\frac{C}{C_0}$	θ	$\frac{C}{C_0}$	θ
		0,06	10	0,09	20
0,15	6	0,18	13	0,15	23
0,25	8	0,29	16	0,23	26
0,40	9	0,42	19	0,34	29
0,54	12	0,55	22	0,43	31
0,61	15	0,68	25	0,60	34
0,88	18	0,81	28	0,75	37
0,95	20	0,91	31	0,86	40
1,00	21	1,09	37	0,91	43
				1,00	49

Таблица 6

Серия № 6

$L = 1$ см		$L = 3$ см		$L = 5$ см		$L = 8$ см	
$\frac{C}{C_0}$	θ	$\frac{C}{C_0}$	θ	$\frac{C}{C_0}$	θ	$\frac{C}{C_0}$	θ
0,15	6			0,08	66	0,09	96
0,29	9	0,10	32	0,11	69	0,16	102
0,34	12	0,20	38	0,18	72	0,23	108
0,41	15	0,30	44	0,30	78	0,32	117
0,50	18	0,40	50	0,41	84	0,41	123
0,65	21	0,48	53	0,50	87	0,45	127
0,81	24	0,65	56	0,63	90	0,55	130
0,90	27	0,76	59	0,75	93	0,67	136
0,98	33	0,80	62	0,85	96	0,75	139
1,00	36	0,94	65	0,90	99	0,82	142
		0,98	68	0,96	102	0,87	145
		1,00	71	0,98	105	0,93	148
				1,00	108	0,97	151
						1,00	154

Обработка полученных данных сводилась к вычислению из приведенных выше опытов кинетического коэффициента β и исследования зависимости β от основных параметров динамики сорбции. Как это следует из сопоставления значений концентрации, при которой про-

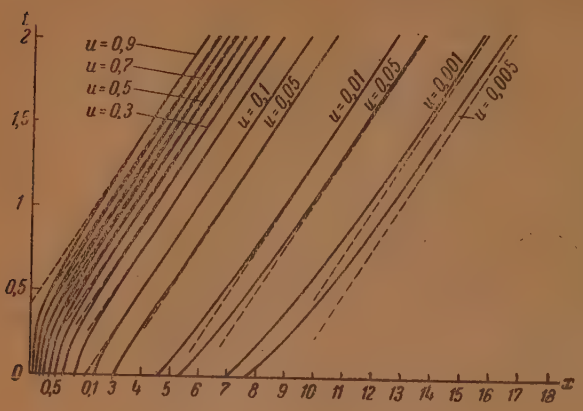


Рис. 1. Теоретический безразмерный график $t = f(x)$ при $U = \text{const}$ и $p = 3$. Пунктирными линиями изображены асимптоты

водились опыты ($C_0 = 10$ мг/л $a_0 = 82\,000$ мг/л), с полученной нами изотермой сорбции, опыт проходил при C_0, отвечающей $^4/_5$от насыщения.

Для расчетов мы пользовались безразмерным теоретическим графиком $t = f(x)$ при $U = \text{const}$ и $p = 3$ (см. рис. 1) *, что соответствует $^3/_4$ от насыщения.

Для отыскания β необходимо было найти масштабы A и B перехода от безразмерной длины X к размерной L и от безразмерного времени t к размерному θ. Как это следует из теории

$$x = AL, \quad A = \frac{\beta}{\alpha};$$

$$t = B\theta, \quad B = \frac{\beta C_0}{(1+p)\,a_0}. \tag{4}$$

Нахождение масштабов наиболее удобно осуществить путем наложения кривых $\theta = f(L)$ при $\frac{C}{C_0} = \text{const}$ в логарифмическом виде, полученных из опыта (табл. 1—6), на теоретические кривые $t = f(x)$ ** — при $U = \text{const}$ в логарифмическом графике (рис. 2).

На рис. 3 для иллюстрациии приведен экспериментальный график $\theta = f(L)$ при $\frac{C}{C_0} = \text{const}$ для первой серии опытов; аналогичные графики получаются и для других серий опытов.

В табл. 7 даются полученные масштабы A и B для шести серий опытов и вычисленные из них значения β.

---

* При этом масштабы получаются как средние по всей серии опытов.

** График уточнен и детализован по сравнению с аналогичным графиком, помещенным во втором сообщении.

Таблица 7

№ серий	Масштабы		$\beta \frac{1}{мин}$ среднее из масштабов A и B	Nu	Re
	A	B			
1	2,10	0,0187	631	3,7	5,7
2	1,53	0,0141	476	4,4	7,5
3	1,21	0,0216	736	7,0	15,0
4	0,79	0,0283	823	7,8	25,0
5	0,72	0,0436	1455	13,8	50,0
6	1,74	0,0271	518	4,9	7,5

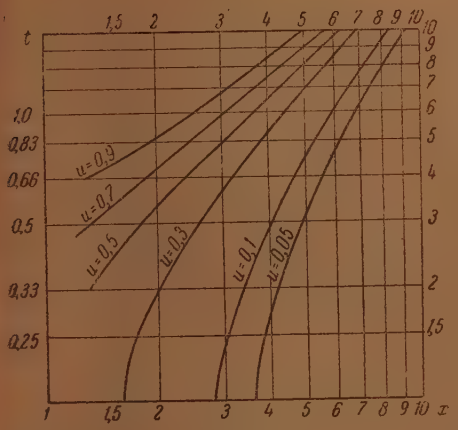


Рис. 2. Теоретический безразмерный график $t = f(x)$ при $U = \text{const}$ и $p = 3$ в логарифмической трансформации

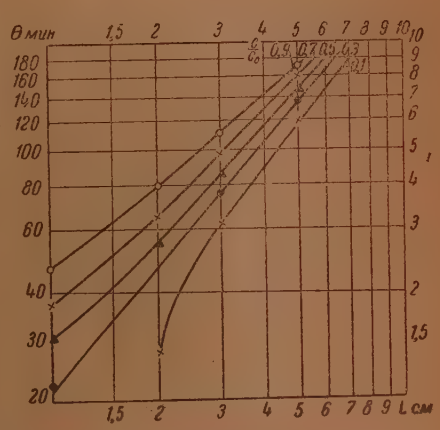


Рис. 3. Экспериментальный график $\theta = f(L)$ при $\frac{C}{C_0} = \text{const}$ в логарифмическом виде для 1-й серии опытов

Исследование зависимости β от скорости потока α и зернения d наиболее естественно проводить, отыскивая связь между $Nu = \frac{\beta d^2}{D}$ * и $Re = \frac{d\alpha}{\nu}$.

На рис. 4 изображена зависимость $Nu = \psi(Re)$ в билогарифмических координатах. Аналитически эта связь может быть выражена формулой:

$$Nu = 1,6\,(Re)^{0,54}$$

$$\beta = 1,6\,\frac{D\alpha^{0,54}}{\nu^{0,54}\,d^{1,46}}$$

* β — кинетический коэффициент (на единицу объема слоя сорбента) 1/сек., ν — кинематическая вязкость воздуха 0,15 см²/сек.

В настоящей статье мы полагаем D равным коэффициенту молекулярной диффузии диэтилового эфира 0,09 см²/сек. Вопрос о значении коэффициента диффузии в потоке через гранулированный материал будет рассмотрен специально.

приближенно

$$\beta \sim \frac{\alpha^{0,5}}{d^{1,5}}.$$

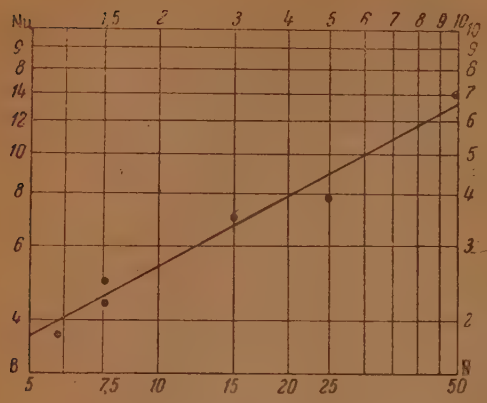


Рис. 4. $Nu = \psi(Re)$ в билогарифмических координатах

Существенно, что эти формулы очень близки к формулам, применяемым для расчета внешней теплопередачи к пучку труб (см. [6]) *. Эта аналогия нами подчеркивалась ранее [4].

Абсолютное значение β, полученное из динамического опыта, весьма близко к β, полученному из кинетического опыта на одном зерне и слое в одно зерно [4], что указывает на определяющее значение кинетики для динамики сорбции **.

Имея зависимость β от основных параметров и изотерму сорбции, можно на основе имеющихся графиков и формул предсказать динамику сорбции веществ на активном угле. Для этого при помощи рис. 5

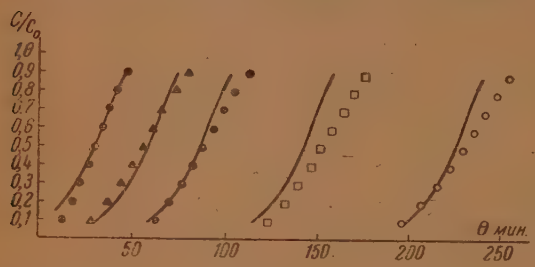


Рис. 5. Выходные кривые для $L = 1$, 2, 3, 5, 8 см; сравнение теории с опытом (точками изображены экспериментальные данные первой серии опытов). Теоретические кривые для $L = 5$ и 8; вычислены по асимптотическим формулам (3)

определяется β и далее по формулам (4) находятся масштабы A и B. С помощью этих масштабов определяются интересующие нас размерные величины на основании безразмерных данных рис. 2.

Приведем в качестве иллюстрации такой расчет.

Для первой серии опытов

$Re = \frac{\alpha d}{\nu} = 5,7$ ($\alpha = 5$ см/сек, $d = 0,17$ см, $\nu = 0,15$ см²/сек) находим по рис. 5 $Nu = \frac{\beta d^2}{D} = 4$, отсюда

$$\beta = \frac{NuD}{d^2} = 11,63\,\frac{1}{\text{сек}}, \text{ или } 698\,\frac{1}{\text{мин}}$$

($D = 0,09$ см²/сек).

---

* Для перехода от β к коэффициенту теплопередачи необходимо учесть, что β рассчитан на единицу объема слоя сорбента, а коэффициент теплопередачи рассчитывается на единицу поверхности, β′ на единицу поверхности, $\sim \beta/l$.

** Это обстоятельство показывает неосновательность представлений [7], не дооценивающих роль кинетики и сводящих динамику сорбции к так называемой «грануляции».

Масштаб $A = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{698}{300} = 2{,}33.$

Масштаб $B = \frac{\beta C_0}{(1+p)\,a_0} = 0{,}0213\,(p = 3,\ C_0 = 10$ мг/л, $a_0 = 164$ мг/г, по изотерме, или 82 000 мг/л). Рассчитаем выходную кривую для первой серии опытов при $L = 1$. Безразмерная длина $x = AL = 2{,}33$; находим безразмерное время t для $U = 0{,}3$; по рис. 2 оно равно 0,43, отсюда $\theta = \frac{t}{B} = 20$. Опыт дает 22.

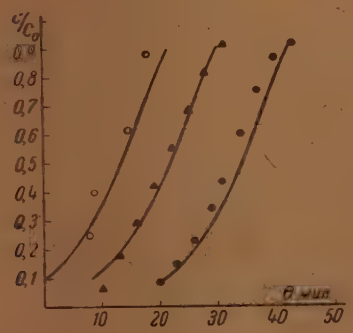


Рис. 6. Выходные кривые для $L = 3{,}5$ и 8 см; сравнение теории с опытом (точками изображены экспериментальные данные пятой серии опытов)

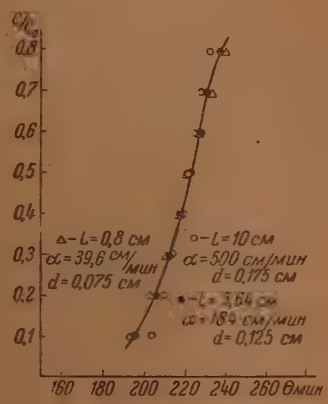


Рис. 7. Наложение выходных кривых при соблюдении в динамических условиях постоянства $\frac{L}{\alpha}$ и β; $x = \frac{L\beta}{\alpha} = \text{const}$

Аналогичные расчеты можно сделать для других U, L и других серий опыта.

На рис. 5 и 6 в качестве иллюстрации дается сравнение теории с опытом для 1-й и 5-й серий опытов. Аналогичные графики получены и для других серий. На рис. 5 выходные кривые для $L = 5$ и 8 см рассчитаны по асимптотической формуле (3).

Совпадение теории с опытами вполне удовлетворительное в особенности, если учесть, что опыт проведен в условиях, не точно отвечающих теоретическим графикам.

Весьма интересна проверка вывода теории, заключающаяся в том, что при постоянстве $\frac{L}{\alpha}$ и β $\left(x = \frac{L\beta}{\alpha} = \text{const}\right)$ выходные кривые должны наложиться одна на другую. Для проверки этого положения L, α и d подбирались так (с учетом зависимости β от зернения и скорости $\beta \sim \frac{\alpha^{0,5}}{d^{1,5}}$), что выдерживалось постоянство $\frac{L\beta}{\alpha}$ в условиях динамического опыта. Выходные кривые снимались с помощью интерферометра на активном угле, в качестве сорбата применялся бензол ($C_0 = 16$ мг/л). Полученные данные приведены в табл. 8 и на рис. 7.

Рассмотрение рис. 8 показывает, что этот принцип подобий выдерживается в довольно широком диапазоне условий.

Таблица 8

θ мин

L см	α см/мин	d см	$\frac{C}{C_0}$								
			0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
10	500	0,175	203	209	213	217	220	225	226	230	
3,64	184	0,125	195	205	212	217	221	226	229	235	
0,8	39,6	0,075	192	202	210	215	220	225	231	238	

Из теоретического графика рис. 2 следует, что при $\frac{C}{C_0} = 0,5$ связь между θ и L должна передаваться формулой

$$\theta = kL.$$

Нами был построен график $\theta = f(L)$ для шести серий опытов, при этом оказалось, что при $\frac{C}{C_0} = 0,5$ зависимость θ от L выражается прямыми линиями, проходящими через начало координат с угловым коэффициентом $k = \frac{a_0}{\alpha C_0}$ (см. табл. 9).

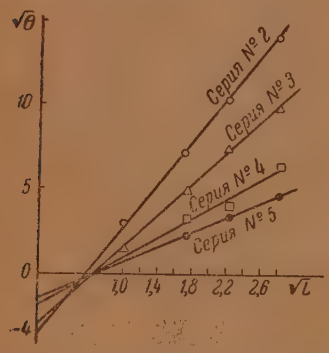


Рис. 8. Зависимость $\sqrt{\theta}$ от $\sqrt{L}$ для $\frac{C}{C_0} = 0,1$

Таблица 9

№ серии	$k = \frac{\theta}{L}$	$k = \frac{a_0}{\alpha C_0}$	a_0 мг/л
1 и 2	29	27	82 000
3	15	14	82 000
4	8	8	82 000
5	4	4	82 000
6	17	16	95 000

Для грубой обработки нашего экспериментального материала можно воспользоваться уравнением (2), выведенным для изотермы Генри. Это означает замену экспериментальной изотермы на участке концентраций от подводимой до нуля некоторой линейной функцией.

Анализ теоретических кривых $t = f(x)$ для изотермы Лэнгмюра (рис. 2) показывает, что прямая зависимость между $\sqrt{t}$ и $\sqrt{x}$ в соответствии с формулой (2) имеет место при больших t и x.

Нами строилась зависимость $\sqrt{\theta}$ от $\sqrt{L}$ для $\frac{C}{C_0} = 0,1$ (см. рис. 8) и проверялась выполнимость соотношения, вытекающие из формулы (2), а именно постоянство произведения углового коэффициента K' на $\sqrt{\alpha}$ и постоянство произведения отрезка, отсекаемого на оси ординат g, на $\sqrt[4]{\alpha}$. Табл. 10 показывает, что эти соотношения приближенно выполняются.

Таблица 10

№ серии	K'	$K'\sqrt{\alpha}$	$g=\sqrt{\frac{\Gamma}{3}}b$ $g\sim\sqrt[4]{\frac{d^2}{\alpha}}$	$g\sqrt[4]{\alpha}$
2	6,1	105	3,4	14
3	4,4	109	2,9	14
4	2,9	92	1,9	11
5	2,2	99	1,6	11

Совокупность приведенного в работе экспериментального материала доказывает, что физические предпосылки сформулированной ранее [1—4] теории динамики сорбции отвечают действительности, а выведенные формулы могут быть использованы для расчетов. Во время публикации этой статьи появились работа [8], доказывающая применимость рассматриваемой нами теории динамики сорбции для случая адсорбции из растворов.

В заключение выражаем благодарность А. Ф. Веничкиной и А. В. Алексеевой за участие в эксперименте и Р. И. Рубинштейну за ценные советы.

Поступила
26.II.1947 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуховицкий, Забежинский, Соминский, Журн. физ. хим., **13**, 303, 1939.
2. Жуховицкий, Забежинский, Тихонов, Журн. физ. хим., **19**, 253, 1945.
3. Тихонов, Жуховицкий, Забежинский, Журн. физ. хим., **20**, 1113, 1946.
4. Забежинский, Журн. физ. хим., **17**, 32, 1943.
5. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники. ОНТИ, 1935.
6. Кирпичев, Михеев, Эйгенсон, Теплопередача, ОНТИ, 1940.
7. Радушкевич. ДАН, **57**, 471, 1947.
8. Харин и Протасов. Журн.-физ. хим., **22**, 1219, 1948.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И *p*-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ КАТОДЕ

И. А. Коршунов и Л. Н. Сазонова

Восстановление бензойного альдегида на ртутном капельном катоде было описано Токуока [1], который отметил наличие на поляризационной кривой двух волн в определенной области значений pH фона, взятого для восстановления. Семерано и де-Понте [2], интерпретируя экспериментальные данные, предположили, что в кислых растворах восстановление сопровождается присоединением одного атома водорода и одного электрона с образованием дигидробензоила, а в нейтральных и щелочных, где волна альдегида в два раза больше чем в кислых, конечным продуктом восстановления является бензиловый спирт. Винкель и Проске [3], а затем Адкинс и Кох [4] показали, что, кроме бензальдегида, на ртутном капельном катоде могут восстанавливаться и различные производные бензойного альдегида. В работе Байера и Девиса [5] проведено несколько различных орто-, мета- и пара-производных бензойного альдегида, могущих давать диффузионные токи на ртутном капельном катоде, а также полуволновые потенциалы в кислой, нейтральной и щелочной средах.

При сопоставлении фактического материала перечисленных авторов мы обнаружили некоторое противоречие в данных. Так, Токуока наблюдал только одну диффузионную волну альдегида в кислых средах, величина которой составляла только половину от величины волны в нейтральных средах, в то время как Байер и Девис не подтвердили этого обстоятельства, и др.

Нами было исследовано восстановление бензойного альдегида в широком диапазоне значений pH фона, взятого для восстановления, так как характер восстановления органических молекул и форма диффузионных токов существенно зависят от содержания ионов водорода в растворе.

Кроме того, варьировалась концентрация и самого бензойного альдегида.

Для того чтобы обнаружить влияние структуры молекулы на восстановление альдегидной группировки, одновременно было изучено восстановление пара-производного бензойного альдегида *p*-диметиламинобензальдегида.

Экспериментальная часть

Для исследования применялся электролизер обычной формы, снабженный приспособлением для продувки раствора струей водорода с целью удаления растворенного кислорода. Полярографирование растворов бензальдегидов производилось с капилляром $m = 1{,}49$ мг / сек и $t = 2{,}9$ сек, а *p*-диметиламинобензальдегида с капилляром с характеристикой $m = 1{,}22$ мг / сек и $t = 3{,}0$ сек.

В качестве анода использовался насыщенный каломельный полуэлемент, который соединялся с электролизером через промежуточный сосуд и электролитический ключ с агар-агаром. Все исследования велись в термостате, постоянство температуры в котором сохранялось в пределах $\pm 0{,}5°$ С.

Вследствие плохой растворимости бензальдегида и *p*-диметиламинобензальдегида в воде восстановление велось из 30% спиртовых растворов буферов, состав-

ленных по Мак Ильвену из двухзамещенного ортофосфата и лимонной кислоты. Во всех случаях концентрация ионов водорода в индеферентном электролите определялась в присутствии 30% этилового спирта при помощи хингидронного или водородного электрода.

Было исследовано востановление бензальдегида в концентрации от $0,4 \cdot 10^{-4}$ до $10,86 \cdot 10^{-3}$ м/л и метильного производного аминобензальдегида в концентрации от $1,43 \cdot 10^{-3}$ до $10,1 \cdot 10^{-3}$ м/л.

Съемка полярограмм велась при помощи визуального полярографа Научно-исследовательского института химии при Горьковском государственном университете.

Бензойный альдегид. Восстановление бензойного альдегида на ртутном капельном электроде сопровождается образованием диффузионных токов, различных по величине и потенциалу в зависимости от концен-

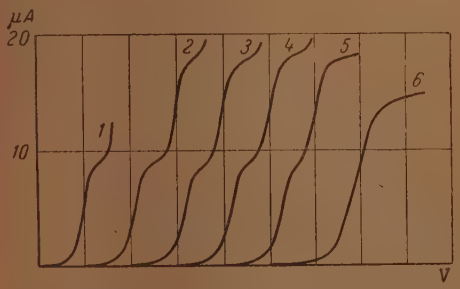


Рис. 1. Волны бензальдегида, взятого в концентрации $10,86 \cdot 10^{-3}$ м/л при 0° С Кривая *1* — pH фона = 2,33; *2* — 3,20; *3* — 3,40; *4* — 4,22; *5* — 4,58; *6* — 7,80. Начало кривых от — 0,6 V. Расстояние между абсциссами 0,4 V

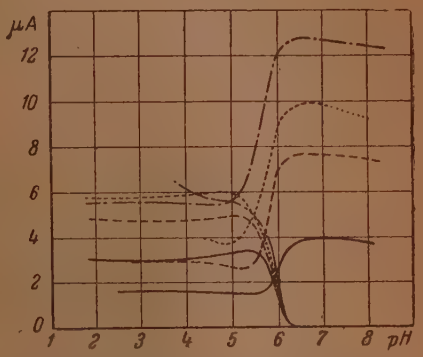


Рис. 2. Диффузионный ток бензальдегида при различных значениях pH фона и концентрации альдегида; ——— $8 \cdot 10^{-5}$ м/л; — — — — — $1,5 \cdot 10^{-3}$ м/л; - - - - - - - - - - - $2,1 \cdot 10^{-3}$ м/л; —·—·—·— $2,8 \cdot 10^{-3}$ м/л

трации ионов водорода в растворе. В буферных растворах, имеющих pH от 2,6 до 6,0, поляризационная кривая имеет две волны, а при pH больше 6,0 только одну (рис. 1). Первый и второй диффузионные токи по величине остаются постоянными при увеличении pH фона до 5,5, после чего диффузионный ток первой волны уменьшается, а второй увеличивается. При изменении pH до 6,2 первая волна совсем исчезает, зато вторая диффузионная волна достигает максимального значения и далее остается постоянной, независимо от уменьшения концентрации ионов водорода в растворе фона.

Следует отметить, что в той области значений концентрации ионов водорода фона, где на поляризационной кривой можно наблюдать две волны, соотношение диффузионных токов первой и второй ступеней зависит от концентрации восстанавливающегося бензальдегида. Это отношение становится равным 1 : 1 только тогда, когда концентрация бензальдегида достигнет величины порядка $1 \cdot 10^{-2}$ м/л. При меньших концентрациях альдегида первая волна больше второй. Так, при концентрации бензальдегида $1,5 \cdot 10^{-3}$ м/л диффузионный ток второй волны составляет 75% от первой, а при $0,8 \cdot 10^{-3}$ м/л — 50% (рис. 2). При более низких концентрациях альдегида вторая волна становится еще меньше и из-за этого измерение ее величины связано с известными затруднениями.

Общий диффузионный ток бензальдегида при значении pH фона более 7,0 несколько меньше суммарного диффузионного тока, слагающегося из тока первой и второй волн, измеренного при pH фона,

меньшем 6,5—7,0. Полуволновые потенциалы бензальдегида зависят от концентрации ионов водорода в буферном растворе. Для первой волны полуволновый потенциал смещается в область более отрицательных значений (кривая *II*, рис. 3). Повидимому, в силу этого обстоятельства вторую волну бензальдегида можно наблюдать только не в очень кислых растворах. При pH фона менее 3,0 вторая диффузионная волна бензойного альдегида бывает закрыта диффузионной волной водорода.

Кроме того, потенциалы полуволн несколько зависят от концен-

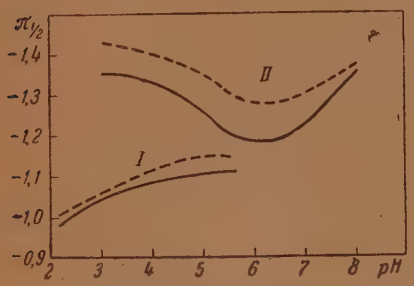


Рис. 3. Зависимость полуволновых потенциалов восстановления бензальдегида от pH фона.
Кривая *I* — первая волна, *II* — вторая волна. Сплошная линия—концентрация бензальдегида $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ м/л; пунктирная — $10{,}86 \cdot 10^{-3}$ м/л

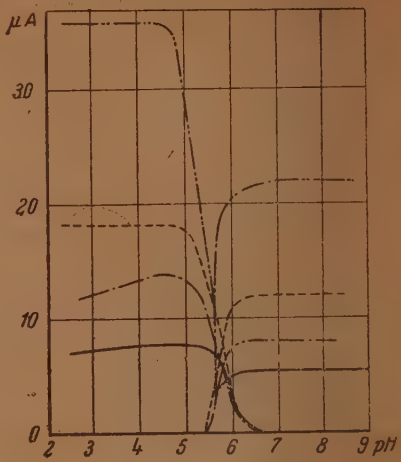


Рис. 4. Диффузионный ток *p*-диметиламинобензальдегида при различных значениях pH фона и концентрациях *p*-производного; —— $1{,}43 \cdot 10^{-3}$ м/л; —·—·—·— $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ м/л; — — — — — $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ м/л; —··—··—··— $7 \cdot 10^{-3}$ м/л

трации восстанавливающегося альдегида. Чем выше концентрация бензальдегида, тем более отрицательны потенциалы отдельных полуволн.

Так, изменение концентрации альдегида от $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ до $10{,}7 \cdot 10^{-3}$ м/л вызывает смещение полуволнового потенциала первой волны на 0,03—0,05 V, а второй на 0,06—0,1 V.

Во всех случаях восстановления бензойного альдегида между величиной диффузионного тока и его концентрацией соблюдается прямая пропорциональность, описываемая уравнением

$$i_d = 4{,}35 \cdot 10^3 c. \qquad (1)$$

где i_d — диффузионный ток в микроамперах, c — концентрация альдегида в молях на литр и $4{,}35 \cdot 10^3$—коэффициент, зависящий от характеристики взятого капилляра. Увеличение температуры раствора вызывает возрастание диффузионного тока альдегида, причем между током и температурой сохраняется прямая пропорциональность. Смещение потенциала полуволны с изменением температуры незначительно и лежит в пределах погрешности измерения потенциала электрода.

p-Диметиламинобензальдегид. Восстановление *p*-диметиламинобензальдегида на ртутном капельном электроде сопровождается образованием одной волны, если значение pH фона меньше 5,00. При pH более 6,70 на полярограммах также имеется только одна волна. В промежутке, т. е. от pH = 5,00 до pH = 6,70 поляризационная кривая имеет две ступени. Из рис. 4 можно видеть, что в упомянутой области значений pH фона высота первой волны уменьшается, а второй уве-

личивается. Диффузионный ток при pH более 6,70 составляет примерно $^2/_3$ от диффузионного тока при pH менее 5,00.

Потенциал первой волны с уменьшением концентрации ионов водорода в растворе фона сначала смещается в область более отрицательных значений и при достижении концентрации ионов водорода в

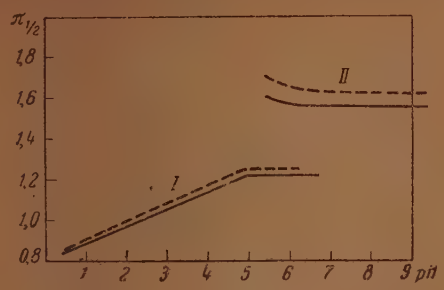


Рис. 5. Зависимость полуволновых потенциалов *p*-диметиламинобензальдегида от pH фона.

Кривая *I* — первая волна, *II* — вторая волна. Сплошная линия — концентрация пара-производного $2 \cdot 10^{-3}$ м/л, пунктирная—$2{,}6 \cdot 10^{-3}$ м/л

растворе $10^{-5}N$ далее сохраняется почти неизменным. Потенциал второй волны, наоборот, вначале становится несколько более положительным, а затем остается без изменения (рис. 5).

Здесь, так же как и при восстановлении бензальдегида, имеет место смещение потенциала полуволны первой и второй ступеней в область более отрицательных значений с ростом концентрации восстанавливающегося вещества. Численная величина этого смещения такова же, как и при восстановлении бензойного альдегида.

Между диффузионным током восстановления *p*-диметиламинобензальдегида и его концентрацией сохраняется прямая пропорциональность для всех исследованных растворов.

Зависимость диффузионного тока *p*-диметиламинобензальдегида от концентрации может быть охвачена уравнением

$$i_d = 5{,}3 \cdot 10^3 c. \tag{2}$$

При возрастании температуры от 0° до 15° C потенциалы первой и второй волн становятся более положительными примерно на 0,2 V, а при дальнейшем изменении температуры остаются без изменения.

Следует отметить, что при восстановлении бензальдегида и *p*-диметиламинобензальдегида потенциал восстановления фона смещается в сторону более положительных значений. Таким образом, присутствие в растворе указанных выше органических молекул как бы несколько облегчает восстановление водорода из раствора фона.

Обсуждение результатов

Зависимость диффузионного тока альдегида и его пара-производного от потенциала капельного электрода дается обычным уравнением полярографической волны

$$\pi = \pi_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}. \tag{3}$$

Однако наклон прямой в координатах $\pi = f\left(\lg \frac{i}{i_d - i}\right)$ дает для коэффициента перед логарифмом величину около 0,055 для обеих молекул, что позволяет получить для n — числа электронов, участвующих в процессе восстановления, — примерно 1.

В то же время подсчеты по формуле Ильковича

$$i_d = 605 \cdot nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c, \qquad (4)$$

принимая для D — коэффициента диффузии молекул бензальдегида $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ см²/сек⁻¹, приводят к цифре 2. Эта величина должна быть признана более достоверной, поскольку при нахождении n по уравнению полярографической волны необходимо сделать допущение о полной обратимости процесса восстановления альдегида на ртутной капле. Повидимому, полностью это не имеет места, так как получение из бензилового спирта на ртутном капельном катоде альдегида осуществить пока еще не удалось. Использование формулы Ильковича свободно от этого условия. При применении последнего уравнения существенно важно, чтобы при восстановлении соблюдались условия, создающие концентрационную поляризацию, не усложняющуюся посторонними явлениями.

Выше было отмечено, что исследование восстановления бензойного альдегида на ртутном капельном катоде было произведено рядом авторов и привело к несколько противоречивым результатам. Причину этого следует видеть в том, что не придавалось надлежащего значения составу индиферентного электролита и подвергались полярографированию растворы с различным содержанием альдегида.

Так как в кислых растворах можно наблюдать только одну диффузионную волну, а в средах умеренно кислых при концентрации альдегида выше 0,01 м/л — две, то Токуока пришел к мысли, что в достаточно кислых растворах имеет место присоединение одного электрона и одного протона с образованием радикала и далее дигидробензоила по реакциям:

$$C_6H_5CHO + H^+ + e = C_6H_5CHOH,$$

$$2C_6H_5CHOH = C_6H_5CH(OH) \cdot CH(OH)\, C_6H_5. \qquad (5)$$

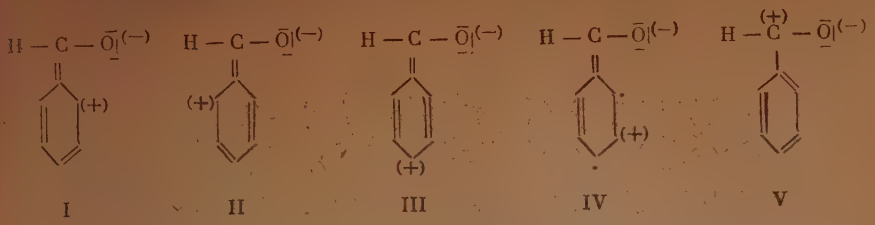
При применении растворов с меньшим содержанием ионов водорода образуется бензиловый спирт, причем восстановление идет в две стадии и на полярограмме поэтому возникают две диффузионные волны

$$C_6H_5COH + 2H^+ + 2e = C_6H_5CH_2OH.$$

Анализ полярограмм и данные о невосстанавливаемости дигидробензоила на ртутном капельном катоде позволяют утверждать, что в растворах с любым значением pH и концентрации альдегида или *p*-диметиламинобензальдегида — конечными продуктами восстановления являются вещества одного и того же характера.

Выше было упомянуто, что при восстановлении бензальдегида и его пара-производного, как показывают подсчеты по формуле Ильковича, имеет место присоединение двух электронов и двух ионов водорода. Следовательно, конечным продуктом восстановления в обоих случаях являются соответствующие спирты. Однако, судя по характеру полярограмм, процессы восстановления молекул бензальдегида и *p*-диметилбензальдегида неравноценны, так как различны потенциалы полуволн и формы диффузионных волн на полярограммах.

Весьма вероятно, что это является результатом различной структуры обеих молекул и, следовательно, различного распределения электронного облака. Для молекулы бензальдегида возможны следующие структуры:



I II III IV V

причем две последние (IV и V) имеют сравнительно меньший вес, чем три первых (I, II и III).

В кислых растворах, где концентрация ионов водорода велика, не исключена возможность образования комплекса за счет взаимодействия карбонильного кислорода молекулы бензальдегида с протонами. Это взаимодействие обратимо и положение равновесия смещается в ту или иную сторону в зависимости от условий и состава среды. Если комплекс будет адсорбирован на поверхности ртути, то после присоединения к нему электронов на катоде будет иметь место образование новой молекулы спирта.

В растворах с нейтральной реакцией и в щелочных средах концентрация ионов водорода существенно меньше концентрации восстанавливающихся молекул, поэтому образование комплекса с протонами если и происходит, то в ничтожных количествах. На поверхности ртутного капельного катода адсорбируются практически только молекулы органического соединения. Первоначально образуются комплексы с электронами, которые взаимодействуют с молекулами воды, так же как и в первом случае с образованием спирта.

В средах со слабокислой реакцией концентрация ионов водорода соизмерима с концентрацией молекул альдегида. Поэтому в этой промежуточной области восстановление может протекать одновременно как по уравнению

$$PhCOH + 2H^+ + 2e = PhCH_2OH \qquad (6)$$

с промежуточным образованием комплекса из молекулы альдегида и протонов, так и по реакции

$$PhCOH + 2e + 2H_2O = PhCH_2OH + 2OH' \qquad (7)$$

с предварительным присоединением электронов.

Область, где одновременно имеют место процессы (6) и (7), находится при концентрации ионов водорода в растворе от $10^{-4}N$ до $10^{-6}N$. При возрастании концентрации восстанавливающихся молекул бензальдегида или *p*-диметиламинобензальдегида на ртути эти границы несколько смещаются к уменьшающимся значениям pH фона и, наоборот, при уменьшении концентрации альдегида — в сторону больших pH фона.

Указанным схемам восстановления полностью соответствует поведение *p*-диметиламинобензальдегида, в молекуле которого имеется атом азота со свободной парой электронов и, как будет показано в дальнейшем, целому ряду других органических молекул. Восстановление бензальдегида при повышенных концентрациях протекает таким образом, что процессы (6) и (7) идут одновременно. Только при очень низких концентрациях бензальдегида, порядка $5 \cdot 10^{-4}$ м/л и меньше, — как и при восстановлении *p*-диметиламинобензальдегида.

Выводы

1. Исследовано восстановление бензальдегида и *p*-диметиламинобензальдегида в широком диапазоне концентрации ионов водорода фона.

2. Установлено, что характер восстановления зависит от строения всей молекулы, причем конечными продуктами восстановления являются соответствующие спирты.

3. Высказано предположение, объясняющее появление двух ступеней на диффузионной волне различным механизмом присоединения водорода из растворов и электронов с катода.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
Горький

Поступила
22. V. 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tokuoka, Coll. 7, 392, 1935.
2. Semerano e de-Ponte, Gazz. chim. ital., 62, 991, 1932.
3. Winkel u. Proske, Ber., 60, 1917, 1936.
4. Adkins a. Cox, J. Am. Chem. Soc., 60, 1151, 1938.
5. Baker, Devis a. Hemming, J. Chem. Soc., 692, 1940.

О НОВОМ ВИДЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ.

I. КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА РТУТИ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК

М. Лошкарев и А. Крюкова

Влияние добавок органических поверхностно-активных веществ к электролиту на форму катодных отложений металлов отмечалось во многих работах [1]. Ранее нами на одном из наиболее характерных примеров — катодном осаждении олова [2] — удалось установить сопутствующее этому явлению значительное торможение электродного процесса. Появление высокой поляризации и очень низкого «адсорбционного» предельного тока при этом являлось следствием образования на электроде очень плотных адсорбционных слоев, разрушающихся лишь при достаточно отрицательных значениях потенциалов. Повидимому, механизм влияния подобных добавок должен иметь более общее значение. К аналогичному заключению приводит нас рассмотрение экспериментальных данных Кольтгоффа [3] по восстановлению цистина в присутствии тимола и камфоры, а также Гейровского [4] по влиянию пиридина на восстановление нитробензола в щелочных электролитах. Представляло поэтому интерес значительно расширить круг изучаемых реакций с тем, чтобы обобщить и уточнить высказанные предположения, а также установить возможную специфику влияния адсорбционных пленок на тот или иной электродный процесс.

Однако изучение подобных свойств адсорбционных пленок наталкивается на значительные затруднения связанные с:

1) различными потенциалами нулевого заряда поверхности электродов;

2) зависимостью строения адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ от природы адсорбента.

Поэтому при выяснении механизма действия добавок на твердых электродах мы должны учитывать одновременное влияние нескольких факторов, что в значительной степени осложняет анализ экспериментальных данных. В отдельных случаях резкое различие равновесного потенциала и нулевой точки металла, а также рыхлость адсорбционных слоев вообще не дают возможности обнаружить влияние добавок.

Нужно было, таким образом, создать условия, при которых структура адсорбционной пленки, а также потенциал ее десорбции не зависели бы от природы электродного процесса. Единственной возможностью в этом отношении являлось выделение металлов на ртути. При достаточно низких содержаниях разряжающихся ионов в растворе (малые токи) и обновлении катода поверхностные свойства такого электрода практически не должны отличаться от свойств чистой ртути в аналогичных условиях.

Непрерывное обновление поверхности могло быть достигнуто при использовании струйчатого или капающего электрода, но применение первого из них внесло бы в данные опытов известную неопределенность в связи с очень большой скоростью вытекания ртути (отстава-

ние адсорбции от обновления поверхности). Поэтому в дальнейших изысканиях мы сосредоточили внимание на ртутном капающем электроде.

Значительный поляризационный эффект, обнаруженный для катодного выделения Sn на ртути в присутствии β-нафтола, тимола и дифениламина [5], указывал на образование на Hg достаточно плотных адсорбционных слоев. Можно было поэтому предполагать, что аналогичное тормозящее действие наших добавок должно проявиться и на ряде других электродных реакций.

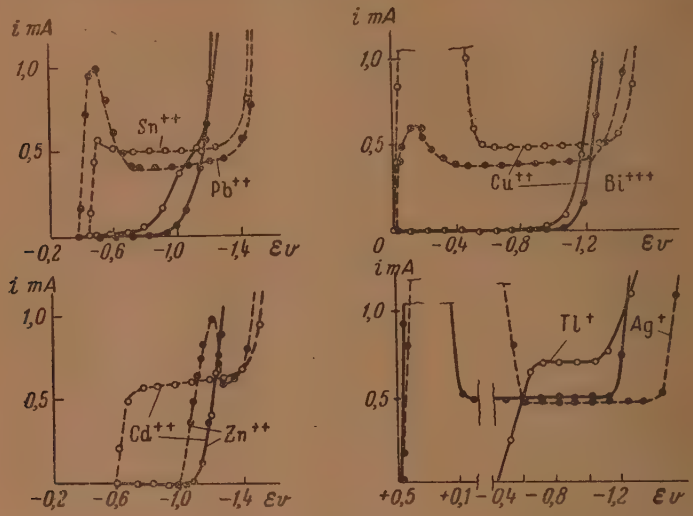


Рис. 1. Катодное выделение металлов на ртутном капающем электроде, Пунктир — чистые кислые растворы солей (сульфаты Ag^+, Cu^{++}, Bi^{+++}, Sn^{++}, Tl^+, Cd^{++}, Zn^{++} и $(C_6H_4OHSO_3)_2)Pb$. Сплошные линии — растворы насыщены β-нафтолом, тимолом и дифениламином. Концентрация Me^{+n}—0,05. N кислоты —1 N

В этом сообщении кратко рассматривается также влияние на электродные процессы природы и концентрации добавок и температуры.

Все данные, если нет специальных указаний, относятся к опытам с растворами, не содержащими коллоида. Значения потенциалов даны по отношению к принятому за нуль потенциалу насыщенного каломелевого электрода.

Разряд ионов Ag^+, Cu^{++}, Bi^{+++}, Sn^{++}, Pb^{++}, Cd^{++}, Tl^+, Zn^{++} и Hg^{++} из насыщенных β-нафтолом, тимолом и дифениламином растворов

Зависимости силы тока от потенциала капающего электрода для ряда катодных процессов приведены в табл. 1 и 2 и изображены на четырех графиках рис. 1. Из 8 катодных реакций шесть (выделение Cu, Bi, Sn, Pb, Cd и Zn) резко тормозятся в присутствии в электролите упомянутых выше трех добавок. Напротив, совершенно отсутствует какое бы то ни было влияние последних на разряд Ag^+ и Tl^+. Аналогичное поведение добавок наблюдается также при выделении ртути. Таким образом, проницаемость пленки определяется не только ее структурой, но зависит и от природы разряжающихся ионов *.

* Характерно, что ионы Ag^+, Tl^+ и Hg^{++} имеют высокие атомные веса, а первые два из них также и наименьшие заряды, т. е. обладают наиболее слабыми электрическими полями.

Таблица 1

Осаждение Ag, Cu, Bi, Pb, Sn, Cd и Zn на капающем ртутном электроде из чистых кислых растворов

Ag^{+} — 0,05 *N* H_2SO_4 — 1,0 *N*		Cu^{++} — 0,05 *N* H_2SO_4 — 1,0 *N*		Bi^{+++} — 0,05 *N* H_2SO_4 — 4,0 *N*		Pb^{++} — 0,05 *N* $C_2H_4OHSO_3H$ — 1,0 *N*		Sn^{++} — 0,05 *N* H_2SO_4 — 1,0 *N*		Cd^{++} — 0,05 *N* H_2SO_4 — 1,0 *N*		Zn^{++} — 0,05 *N* H_2SO_4 — 1,0 *N*	
E_{mV}	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}
+ 462	0,08	2,5	0,416	53	0,392	378	0,08	427	0,12	541	0,021	1029	0,36
+ 444	0,80	21	0,844	72	0,48	392	0,164	471	0,42	596	0,211	1047	0,48
+ 407	2,48	69	2,06	110	0,60	411	0,438	493	0,56	641	0,48	1067	0,64
+ 341	5,40	167	3,12	142	0,60	429	0,728	512	0,528	729	0,548	1081	0,74
+ 197	10,5	262	3,44	235	0,48	450	0,960	575	0,50	812	0,56	1098	0,80
+ 88	5,5	379	2,6	290	0,432	479	1,00	678	0,488	908	0,564	1159	0,96
— 112	5,2	447	1,02	343	0,396	532	0,788	783	0,488	1015	0,572	1184	0,76
— 318	4,0	495	0,592	392	0,364	585	0,600	886	0,488	1124	0,596	1203	0,58
— 373	1,8	542	0,50	445	0,364	635	0,476	984	0,488	1222	0,608	1262	0,62
— 427	1,1	595	0,48	545	0,368	699	0,400	1083	0,500	1318	0,648	1311	0,66
— 473	0,80	693	0,48	644	0,380	747	0,400	1186	0,508	1412	0,928	1357	0,768
— 524	0,46	792	0,48	744	0,384	846	0,404	1285	0,56	1458	1,46	1412	1,22
— 629	0,46	895	0,48	845	0,396	948	0,412	1380	0,792	1498	2,12	1456	1,92
— 730	0,46	994	0,484	947	0,40	1052	0,424	1461	2,08				
— 839	0,46	1049	0,496	1044	0,408	1150	0,436	—					
— 933	0,46	1199	0,516	1141	0,424	1254	0,448						
— 1029	0,46	1305	0,552	1238	0.488	1348	0,560						
— 1132	0,46	1398	0,84	1336	0,792	1390	0,760						
— 1234	0,464	1485	2,12	1435	1,14	1434	1,280						
— 1337	0,540												
— 1436	1,08												

Таблица 2

Осаждение Ag, Cu, Bi, Tl, Pb, Sn, Cd и Zn на капающем ртутном электроде из кислых, насыщенных тремя добавками (β-нафтолом, тимолом и дифениламином) растворов

Ag^{+}—0,05 *N* H_2SO_4—1,0 *N*		Cu^{++}—0,05 *N* H_2SO_4—1,0 *N*		Bi^{+++}—0,05 *N* H_2SO_4—4,0 *N*		Tl^{+}—0,05 *N* H_2SO_4—1,0 *N*		Pb^{++}—0,05 *N* $C_6H_4OHSO_3H$—1,0 *N*		Sn^{++}—0,05 *N* H_2SO_4—1,0 *N*		Cd^{++}—0,05 *N* H_2SO_4—1,0 *N*		Zn^{++}—0,05 *N* H_2SO_4—1,0 *N*	
E_{mV}	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}	$-E_{mV}$	i_{mA}
+ 459	0,18	6	0,00078	21	0,0011	388	0,024	420	0,00595	488	0,0125	701	0,00534	960	0,011
+ 442	0,92	92	0,00254	96	0,0032	451	0,24					785	0,00534	1002	0,0164
+ 412	2,24	195	0,0043	195	0,0102	557	0,63	489	0,00664	571	0,0177	885	0,00574	1039	0,0291
+ 379	3,72	301	0,00418	295	0,0117	646	0,69	598	0,00676	669	0,0264	986	0,0121	1098	0,12
+ 326	5,52	404	0,00369	406	0,0087	738	0,69	703	0,00718	780	0,048	1036	0,0262	1146	0,36
+ 236	4,50	503	0,00373	499	0,0074	850	0,69	808	0,00922	880	0,164	1092	0,128	1197	0,88
+ 187	1,76	601	0,00373	598	0,0074	957	0,69	912	0,0234	973	0,360	1145	0,40	1239	1,64
+ 133	0,52	702	0,00443	696	0,0076	1061	0,78	965	0,064	1076	0,504	1179	0,64	1278	2,56
— 21	0,48	800	0,00554	793	0,0087	1170	1,08	1005	0,140	1126	0,64	1223	1,36		
— 117	0,50	900	0,0129	895	0,0140	1241	1,68	1093	0,400	1166	0,888	1263	2,20		
— 323	0,48	1001	0,116	987	0,0332	1343	3,09	1180	1,64	1208	1,38				
— 429	0,48	1102	0,448	1089	0,152			1255	1,92	1246	2,02				
— 520	0,48	1179	1,06	1172	0,54										
— 629	0,48	1282	2,56	1268	1,32										
— 723	0,47	—	—	1335	2,56										
— 834	0,48														
— 1038	0,48														
— 1129	0,64														
— 1223	1,52														

Для всей первой группы металлов наиболее общий характер влияния добавок одинаков. Начиная с самых небольших поляризаций и до весьма отрицательных потенциалов катода наблюдается очень низкий предельный ток, в большинстве случаев в 50—100 раз меньший, чем обычный предельный ток диффузии для капающего катода. В табл. 3 нами сопоставлены величины адсорбционных предельных токов с опытными значениями $i_{пр}$ диффузии в чистых растворах тех же концентраций.

Величины адсорбционных предельных токов в растворах с добавками заметно изменяются в зависимости от потенциала *.

В табл. 3 приведены значения $i_{пр}$, соответствующие половине сдвига потенциала в области предельного тока. Для олова вследствие заметного наклона кривых в области $i_{пр}$ в качестве последней величины приняты значения, соответствующие $\eta \sim 50—60$ mV.

Для проверки правильности замеренных величин предельных токов в чистых растворах нами вычислены соответствующие значения $i_{пр}$ для осаждения Cu, Zn Cd и Tl по уравнению Ильковича:

$$i_{пр} = 605\ nD^{1/2}\ C\ m^{2/3}\ t^{1/6}.$$

При вычислениях, в соответствии с данными Кольтгоффа и Лингейна [6], коэффициенты диффузии D для Cu^{++}, Cd^{++} и Zn^{++} принимались равными $0{,}72 \cdot 10^{-5}$ см²/сек и для Tl^{+} — $2{,}00 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. В этой серии опытов период капания $t = 1{,}5$ сек и $m = 10{,}5$ мг/сек. что давало величину $m^{2/3} t^{1/6} = 5{,}13$ мг$^{2/3}$/сек$^{-1/6}$.

Полученные значения $i_{пр}$ составляли для первых трех металлов 0,42 и для таллия 0,60 mA, т. е. удовлетворительно совпадали с опытными данными.

Таблица 3

Диффузионные и адсорбционные предельные токи (в чистых и насыщенных β-нафтолом, тимолом и дифениламином растворах)

Концентрация кислоты 1,0 N, $t = 20°$ C

Катодный процесс	Концентрация ионов N	$i_{пр.\ дифф.}$ mA	$i_{пр.\ адс.}$ mA
$Ag^{+} + e \rightarrow Ag$	0,05	0,46	0,48
$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$	0,05	0,48	0,00373
$Bi^{+++} + 3e \rightarrow Bi$	0,05	0,364	0,0074
$Tl^{+} + e \rightarrow Tl$	0,05	0,69	0,69
$Pb^{++} + 2e \rightarrow Pb$	0,04	0,400	0,00676
$Sn^{++} + 2e \rightarrow Sn$	0,05	0,488	0,0125
$Cd^{++} + 2e \rightarrow Cd$	0,05	0,56	0,00534

Нужно отметить, что вычисление предельного тока по коэффициентам диффузии, подсчитанным на основании значения эквивалентной электропроводности ионов при бесконечном разведении, в особенности применительно к концентрированным растворам, дает лишь приближенные результаты.

* На объяснении этой особенности мы остановимся позже.

Как видно из таблицы, соотношение $\frac{i_{\text{пр дифф}}}{i_{\text{пр адс}}}$ колеблется в пределах от 40 до 130, достигая наибольших величин для процесса катодного осаждения меди.

Второе интересное обстоятельство — определенная закономерность в величинах сдвига потенциала подъема кривых i/E при переходе от чистого раствора (E_0) к электролитам, насыщенным добавками ($E_{\text{доб}}$). Разность $E_{\text{доб}} - E_0$, соответствующая поляризации в области адсорбционного предельного тока, возрастает с повышением нормального потенциала (от цинка к меди) таким образом, что фактическое значение потенциала резкого подъема кривых после адсорбционного тока во всех случаях сохраняется приблизительно постоянным.

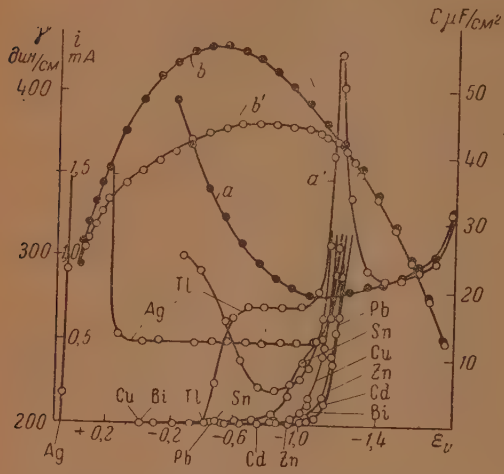


Рис. 2. Сопоставление поляризационных кривых для выделения различных металлов на ртути со значениями емкости двойного слоя и поверхностного натяжения. Состав электролита: Me^{+n}—0,05 N, кислоты — 1N. Растворы насыщены β-нафтолом, тимолом и дифениламином. a и a'—емкости в растворах Na_2SO_4 — чистом и с добавками; b и b' — поверхностное натяжение в тех же растворах

Из рис. 2, на котором нами сопоставлены зависимости i/E для выделения всех упомянутых выше металлов из растворов с добавками, видно, что подъем кривых к предельному току диффузии во всех случаях лежит при потенциалах — 1,0 — 1,15 V по отношению к насыщенному каломелевому электроду.

На том же рисунке приведены электрокапиллярные кривые и значения емкости двойного слоя для чистого и насыщенного добавками растворов Na_2SO_4. Характерно, что точка совпадения кривых поверхностного натяжения для обоих растворов соответствует потенциалу — 1,20—1,25 V.

Еще больший интерес представляет сопоставление наших кривых i/E с значениями емкости двойного слоя. В то время как кривая емкости для чистого Na_2SO_4 во всем диапазоне потенциалов имеет монотонный ход, соответствующая зависимость для раствора с добавками имеет резкий пик при $E = -1,2$ V, значительный подъем к которому начинается с потенциала $\sim -1,0$V. Рассмотрение закономерностей, связывающих емкость двойного слоя с адсорбцией, нами будет приведено в следующем сообщении. Отметим только, что резкое повышение емкости в области пика, отражающее процесс десорбции добавок с поверхности электрода, совпадает с подъемом кривых i/E для выделения металлов из наших растворов.

Таким образом, несомненно, что увеличение i после достижения адсорбционного предельного тока происходит лишь с началом десорбции добавок с поверхности ртути.

Последний процесс происходит не при одном, строго определенном значении E, но охватывает заметную область потенциалов от — 0,9 до — 1,25 V, в которой поверхностная концентрация адсорбированных добавок закономерно изменяется с потенциалом. Именно такой

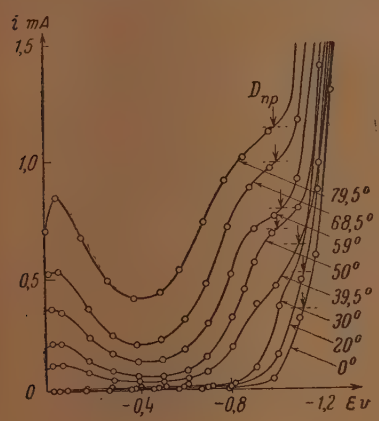
„размытости“ в области десорбции обязано то обстоятельство, что подъем кривых i/E сопровождается значительным увеличением поляризации.

Для характеристики области десорбции добавок мы в дальнейшем введем понятие о потенциале десорбции $\varphi_{дес}$, точное значение которого будет соответствовать максимуму пика емкости. При сопоставлении этой величины с подъемом кривых i/E мы должны иметь в виду, что она отражает максимальный процесс десорбции и что его начало лежит при несколько более положительных значениях потенциала. Как указывалось выше, для раствора, насыщенного тремя добавками, $\varphi_{дес} = -1{,}20$ V.

Влияние температуры и концентрации добавок на ход кривых i/E

С повышением температуры и понижением содержания поверхностно-активных веществ в электролите вследствие уменьшения адсорбции должно наблюдаться резкое увеличение адсорбционного тока и понижение перенапряжения.

Влияние обоих факторов на величину $i_{пр}$ изучалось нами на процессе катодного выделения меди. Очень большое изменение поляри-



Влияние температуры. Раствор насыщен β-нафтолом, тимолом и дифениламином при 20° С — предельный ток для чистого раствора

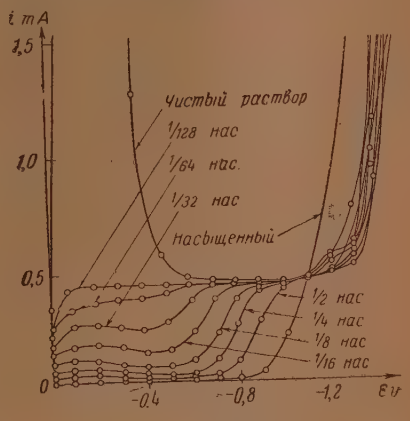


Рис. 3.

Влияние концентрации добавок. Концентрация β-нафтола, тимола и дифениламина дана в долях от С насыщения $t = 20°$ С

Состав электролита: $0{,}07N\ CuSO_4 + 1N\ H_2SO_4$

зации при достижении адсорбционного предельного тока (от $+0{,}02$ до $-1{,}0$ V), захватывающее всю область потенциалов адсорбции добавок, давало возможность в этом случае наиболее полно проследить характер изменения поляризационных кривых. Результаты этих опытов представлены на рис. 3.

Изображенная в правой части рисунка серия кривых характеризует влияние концентрации добавок. Уменьшение их содержания действует в двух направлениях:

1) повышает предельный ток,

2) смещает подъем кривых в сторону менее отрицательных потенциалов.

Первый эффект является прямым следствием уменьшения поверхностной концентрации адсорбированных молекул. Второй, на котором мы остановимся более подробно при изучении емкости двойного слоя, отражает также и изменение потенциала десорбции с понижением содержания добавок в растворе. Таким образом, обе особенности хорошо согласуются с развиваемой точкой зрения. При достаточно низких концентрациях добавок (например, $^1/_{128}$ насыщ.) торможение электродного процесса прекращается и кривая переходит в нормальную полярографическую волну с подавленным максимумом. В этом случае действие добавок сводится только к гашению поверхностных движений ртути.

Левая часть рисунка иллюстрирует уменьшение торможения процесса с ростом температуры. Как и ранее, наблюдается характерное увеличение предельного тока и снижение поляризации. Повышение температуры здесь ведет также к существенному изменению формы кривой i/E. Последняя при высоких t имеет минимум при потенциале нулевого заряда поверхности, с резким подъемом в обе стороны при небольшом отклонении E, вместо значительного горизонтального участка, соответствующего адсорбционному предельному току при комнатной температуре.

Отсутствие постоянного предельного тока указывает на уменьшение адсорбционного эффекта с ростом температуры. Однако даже при наиболее высоких температурах торможение процесса еще явно выражено.

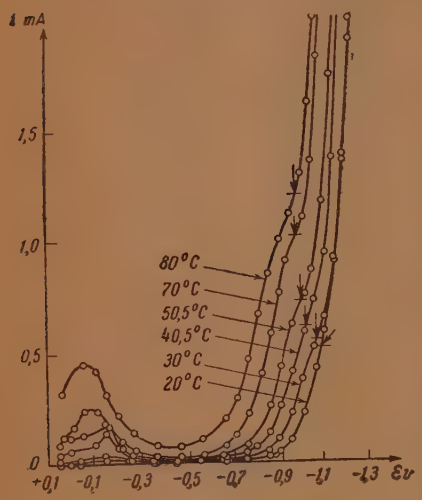


Рис. 4. Влияние температуры на катодное выделение меди на капающем Hg-электроде. Растворы насыщены добавками при температурах опыта. ↓ — предельный ток чистого раствора. Состав электролита: $CuSO_4$ — 0,05N, H_2SO_4 — 1,0N. Добавки: β - нафтол, тимол и дифениламин

При рассмотрении этой серии опытов нужно иметь в виду, что насыщение раствора во всех случаях производилось при 20° С. Вследствие значительного температурного коэффициента растворимости добавок электролиты при более высоких температурах опыта оказывались далеко не насыщенными.

На рис. 4 приведены результаты аналогичных измерений в присутствии избытка добавок в виде твердой фазы. В этом случае вне зависимости от температуры достигалось полное насыщение раствора. Из рисунка видно, что действие поверхностно-активных веществ здесь сохраняется весьма значительным даже при наиболее высоких температурах. В отличие от последнего для разряда Sn^{++} деполяризующее действие температуры выражено более резко, что, повидимому, связано с повышенной проницаемостью пленки по отношению к Sn^{++}.

Подбор новых добавок

Во всех предшествующих исследованиях мы изучали действие в основном α- и β-нафтолов, тимола, ксиленола и дифениламина. Этот выбор был в известной степени случайным в том отношении, что

определялся только торможением реакции разряда олова. В связи с необходимостью изучения специфики влияния одинаковых адсорбционных пленок на разные процессы в опытах с ртутным катодом круг добавок оказался еще более ограниченным. Было поэтому интересно проследить влияние на процесс ряда других веществ, в том числе представителей различных классов органических соединений. В этих опытах было изучено действие некоторых новых фенолов, ароматических амино- и нитропроизводных, эфиров, кетонов, камфоры и других соединений. Соответствующие данные для некоторых из них приведены в табл. 4.

Как и следовало ожидать, группа активно действующих добавок далеко не ограничивается найденными ранее представителями фенолов и дифениламином.

Наиболее резкий эффект торможения разряда Cu^{++} наблюдается для растворов с камфорой, ацетофеноном, эвгенолом и борнеолом. Во всех этих случаях величина предельного тока ниже, чем для раствора, насыщенного β-нафтолом, тимолом и дифениламином.

Характерно, что для всех добавок мы не наблюдаем полного постоянства предельного тока. Последний имеет наиболее низкие значения вблизи нулевого заряда поверхности и заметно возрастает при отклонении потенциала как в отрицательную, так и в положительную стороны. В отдельных случаях этот эффект очень резко выражен.

В табл. 5 приведены результаты изучения действия ряда добавок на различные электродные процессы. В ней приняты следующие условные обозначения степени активности добавок по сравнению величин адсорбционных предельных токов с i диффузии в чистых растворах:

— понижения предельного тока при введении добавок не наблюдается:

+— понижение не более чем в 2 раза;
+ понижение от 2 до 20 раз;
++ понижение от 20 до 50 раз;
+++ понижение более чем в 50 раз.

Из данных табл. 5 следует, что введение многих добавок приводит к очень значительному понижению предельного тока. Почти во всех случаях наименьшие предельные токи наблюдаются для меди и затем постепенно возрастают при переходе к цинку, кадмию, висмуту и олову. Этот ряд согласуется с отмеченной ранее тенденцией к понижению эффективности действия добавок с ростом атомного веса и уменьшением заряда ионов.

При рассмотрении данных табл. 5 нужно иметь в виду, что они не отражают величины сдвига потенциала под влиянием добавок. Последняя, как мы показали ранее, зависит от разности между потенциалом десорбции и значениями равновесных потенциалов соответствующих процессов. Поэтому, например, для цинка, несмотря на значительное понижение предельного тока, добавки не оказывают существенного влияния на поляризацию, в то время как осаждение Cu сопровождается очень большой необратимостью процесса.

Изложенное выше показывает, что образование на электроде прочных адсорбционных пленок фенолов, дифениламина, камфоры и ряда других органических соединений приводит к появлению очень низкой предельной скорости процесса, обусловленной, повидимому, большой величиной энергии активации проникновения разряжающихся ионов через адсорбционный слой. Торможение реакции при этом продолжается до достижения потенциалов десорбции молекул поверхности электрода, а возникающее перенапряжение определяется раз-

Таблица 4

Зависимость силы тока от потенциала ртутного капающего катода для разряда меди в присутствии в электролите некоторых органических веществ. Состав раствора: $CuSO_4$—0,05N, H_2SO_4—1,0N. Температура комнатная

Чистый раствор		Наименование и концентрация добавок									
		камфора насыщ.		ацетофенон насыщ.		ментен—0,005 м/л		борнеол насыщ.		эвгенол насыщ.	
$-E_V$	$i \cdot 10^3$mA	E_V	$i \cdot 10^3$mA	$-E_V$	$i \cdot 10^3$mA	$-E_V$	$i \cdot 10^3$mA	E_V	$i \cdot 10^3$mA	$-E_V$	$i \cdot 10^3$mA
0,0025	416	+0,001	240	0,003	1,23	0,001	180	+0,004	225	0,032	3,89
0,021	844	—0,021	660	0,035	0,90	0,027	495	—0,019	630	0,070	4,01
0,069	2060	—0,078	19,3	0,080	0,90	0,078	195	—0,080	30,0	0,115	3,48
0,167	3120	—0,185	2,05	0,184	0,82	0,125	31,1	—0,181	3,69	0,215	3,48
0,262	3440	—0,292	0,82	0,290	1,44	0,183	13,5	—0,288	2,66	0,323	3,48
0,379	2600	—0,392	1,11	0,396	3,08	0,290	10,7	—0,394	2,87	0,427	3,48
0,447	1020	—0,497	1,97	0,494	5,37	0,396	12,3	—0,501	3,48	0,533	4,10
0,495	592	—0,596	4,06	0,592	7,80	0,497	20,9	—0,590	5,74	0,633	4,51
0,542	590	—0,693	10,5	0,694	20,1	0,599	60,0	—0,691	11,9	0,729	6,57
0,595	480	—0,789	31,6	0,794	90,0	0,690	153	—0,788	38,0	0,827	13,1
0,693	480	—0,895	138	0,893	270	0,796	276	—0,895	180	0,923	66,0
0,792	480	—0,997	294	0,980	1290	0,892	336	—0,995	336	1,022	309
0,895	480	—1,093	366	1,051	3180	0,990	360	—1,093	390	1,121	390
0,994	484	—1,193	405	1,159	6200	1,094	390	—1,194	423	1,219	393
1,094	496	—1,295	450	1,287	2220	1,193	405	—1,291	495	1,320	450
1,199	516	—1,490	1880	1,369	2160	1,296	450	—1,391	990	1,414	690
1,305	552	—	—	1,464	2370	1,397	705	—1,478	1980	1,492	1860
1,398	840	—	—	1,554	3390	1,489	906				

Таблица 5

Влияние некоторых органических соединений на различные электродные процессы

Состав электролита: Me^{+n} —0,05 *N*, H_2SO_4—1,0*N*. Температура комнатная

Наименование органического соединения	Концентр. м/л	Степень понижения пред. тока				
		Cu	Bi	Sn	Cd	Zn
Фенол	0,005	+	—	—	—	+
m-крезол	0,005	+++	+—	—	+—	+
тимол	насыщ.	++	+	+	++	++
карвакрол	насыщ.	+++	++	+	+—	++
ксиленол 1-2-4	0,005	+++	+—	—	+	+
ксиленол 1-3-4	0,005	+++	+—	—	++	++
ксиленол 1-3-6	0,005	+++	+—	—	+—	+
эвгенол	насыщ.	+++	++	++	++	+++
флорглюцин	0,005	+—	—	—	—	+—
m-нитрофенол	0,005	—	—	—	—	—
3-бромфенол	насыщ.	—	—	—	—	—
β-нафтол	насыщ.	+	+—	+—	++	++
гваякол	0,005	+—	—	—	—	+—
ксилидин	0,005	—	+	—	+—	—
дифениламин	насыщ.	++	+	+—	++	++
ацетофенон	насыщ.	+++	+++	++	+++	
фенетол	0,005	++	+—	+—	+	+—
неролин	0,005	+—	+—	+	+—	+—
анетол	0,005	++	+—	+—	+	++
ментен	0,005	++	+	+	++	++
ализарин	насыщ.	—	—	—	—	+—
ализаринов. масло	0,005	++	+—	—	+—	++
борнеол	насыщ.	+++	+	+	++	++
камфора	насыщ.	+++	++	+++	+++	+++
желатина	1 г/л	+	—	—	++	++

ностью между потенциалом десорбции и обратимым значением потенциала процесса.

Таким образом, в этих исследованиях обнаружен новый вид химической поляризации, связанный с образованием на электродах плотных, почти непроницаемых для многих ионов адсорбционных слоев. Возникающая под их влиянием поляризация во многих случаях далеко превосходит все известные ее значения для катодного выделения металлов и приближается по своей величине к перенапряжению водорода.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за ценные указания и советы.

Выводы

1. Изучена поляризация при выделении ряда металлов на ртути из растворов, насыщенных β-нафтолом, тимолом и дифениламином, а также другими поверхностно-активными соединениями в различных условиях. Измерены зависимости поверхностного натяжения и емкости двойного слоя от потенциала для чистых и насыщенных добавками растворов Na_2SO_4.

2. Установлено, что возникающая в насыщенных β-нафтолом, тимолом и дифениламином электролитах адсорбционная пленка на ртути оказывает резкое тормозящее действие на разряд ионов Cu^{++}, Bi^{+++}, Pb^{++}, Sn^{++}, Cd^{++} и Zn^{++} и обладает значительной проницаемостью по отношению к Ag^{+}, Hg^{++} и Tl^{+}.

3. Во всех случаях торможение разряда, сопровождающееся появлением низкого предельного тока, продолжается до достижения по-

тенциала начала заметной десорбции добавок с поверхности электрода, после чего по мере уменьшения поверхностной концентрации адсорбированных молекул наблюдается значительное увеличение тока с поляризацией. Повышение температуры и уменьшение концентрации добавок резко увеличивают предельный ток и понижают поляризацию процесса.

4. Найден ряд новых активно действующих добавок, в том числе камфора, борнеол, ацетофенон, карвакрол, эвгенол и другие соединения различных классов.

5. Проницаемость адсорбционных пленок по отношению к различным разряжающимся ионам заметно повышается с увеличением атомного веса и понижением заряда ионов, т. е. уменьшением интенсивности их электрических полей.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
3. VI. 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова. Изв. АН СССР, ОМЕН, серия хим., 4, 1175, 1938; В. В. Стендер, Е. А. Павлов и В. Д. Будон, Журн. прикл. хим., 17, 299, 1944; Кудрявцев и Никифорова, Коррозия и борьба с ней, 5—6, 231, 1939; И. Г. Щербаков, М. А. Лошкарев и А. Г. Лошкарев, Цветные металлы, 9, 77, 1939.
2. М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова, Журн. общ. хим., 9, 1412 1939; М. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова, Журн. физ. хим., 21, 219, 1947.
3. J. M. Kolthoff a C. Barnum, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 520, 1941.
4. J. Heyrovsky, T. Sorm a J. Forejt, Collection, 12, 1947.
5. М. Лошкарев и А. Крюкова, Журн. физ. хим., 22, 805, 1948.
6. И. М. Кольтгоф и Д. Д. Лингеин, Успехи химии, 8, 1652, 1939.

О НОВОМ ВИДЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ

М. Лошкарев, А. Кривцов и А. Крюкова

Полученные ранее данные позволили нам установить основные элементы адсорбционной теории влияния молекулярного типа добавок на кинетику электродных процессов [1]. При этом многочисленные экспериментальные данные [2] хорошо согласовались с предположением об образовании плотной адсорбционной пленки, закрывающей (с учетом сфер влияния электрических полей адсорбированных молекул) всю основную часть поверхности электрода и разрушающейся при достижении потенциала десорбции.

Однако, за исключением отдельных измерений поверхностного натяжения ртути, мы не имели достаточных непосредственных указаний на образование адсорбционных слоев изучаемых нами активных добавок.

Адсорбция отдельных органических соединений на ртути и других металлах впервые детально была изучена А. Н. Фрумкиным [3] и его школой, а также отчасти П. А. Ребиндером [4]. Что же касается интересующих нас добавок, то, пожалуй, единственным в этом отношении хотя бы частично изученным объектом являлся фенол, не обладающий, однако, достаточным тормозящим действием на электродные процессы. Поэтому логическим завершением описанной выше серии исследований было бы прямое доказательство существования и изучение основных свойств таких пленок.

Условия опытов

Изучение адсорбции производилось нами с помощью определения емкости двойного слоя по методике А. Н. Фрумкина и Проскурнина [5].

Общая схема установки с характеристикой отдельных ее деталей дана на рис. 1. Плавная регулировка поляризующего тока достигалась с помощью включенного в качестве делителя напряжения барабанного мостика. Величина катодного потенциала измерялась потенциометром типа Рапс. Для повышения точности отсчетов эталонный конденсатор был взят большой емкости (60 μF), сравнимой с измеряемой емкостью двойного слоя. Усиление переменной слагаемой потенциала электрода осуществлялось трехкаскадным усилителем на сопротивлениях, с коэффициентом усиления порядка 4 000.

Окончательный подсчет емкости производился по формуле:

$$C = \frac{C_э\, l_э\, C_m}{l S C_n}$$

где C и $C_э$ — емкости двойного слоя и эталонного конденсатора, $l_э$ — длина черты на экране осциллографа при включении эталонной емкости, l — то же при включении испытуемой емкости (электрод), S — величина видимой поверхности электрода, C_m и C_n — емкости ограничивающих конденсаторов при включении прибора и эталона.

При проведении этой серии измерений особое внимание было обращено на чистоту применявшихся химикатов и растворителя. Все электролиты приготовлялись на бидистилляте, а сульфат натрия, в растворе которого производились измерения, предварительно подвергался перекристаллизации и затем прокаливанию для удале-

ния возможных органических примесей. Измерения начинались лишь после продолжительного насыщения раствора свободным от примеси кислорода электролитическим водородом. Определение емкости производилось на Cu, Ag, Sn, Pb, Hg и Bi электродах, из которых первые четыре изготовлялись электролитическим нанесением соответствующих металлов на платину, а последний погружением Pt в расплавленный металлический висмут.

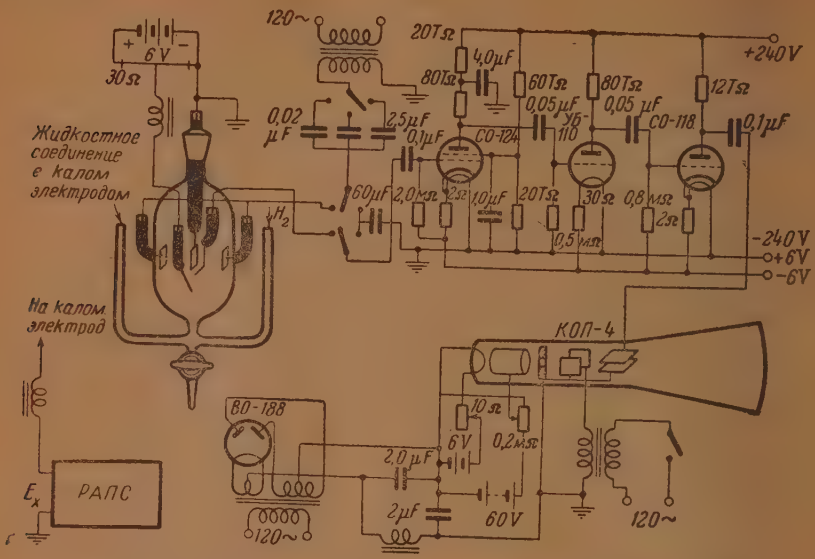


Рис. 1. Схема установки для измерения емкости двойного слоя

Наибольшее количество измерений произведено с ртутным электродом, на котором изучалась зависимость емкости от природы и концентрации добавок.

Результаты измерений

Зависимость емкости различных электродов от потенциала для раствора, насыщенного β-нафтолом, тимолом и дифениламином, дана в табл. 1 и на рис. 2.

Как видно из рис. 2, все зависимости имеют пик, разграничивающий кривые на два различных участка, причем на левом участке емкость в среднем в 2,5—3 раза меньше, чем на правом. Характерно, что левый участок лежит при значениях E, близких к потенциалу нулевого заряда поверхности, т. е. в области наибольшей адсорбции поверхностно-активных веществ молекулярного типа. Резкое понижение на нем емкости, которое может быть связано в основном только с увеличением толщины диэлектрической прокладки двойного слоя, указывает на значительную адсорбцию наших добавок.

Как известно, существование устойчивой молекулярной адсорбционной пленки возможно лишь в ограниченном диапазоне потенциалов. При достаточном отклонении от точки нулевого заряда поверхности электрическое взаимодействие начинает превалировать над силами специфической адсорбции. В результате при достаточно отрицательном потенциале молекулы органических добавок начинают вытесняться катионами и диполями воды, имеющими больший дипольный момент при меньшем молекулярном объеме.

Достигается, таким образом, потенциал десорбции добавок, соответствующий на наших поляризованных кривых значительному возрастанию тока после достижения $D_{пр}$. На кривой емкости этот участок

Таблица 1

Зависимость емкости двойного слоя C μF/см² от потенциала

Раствор—0,5 N Na_2SO_4, насыщенный β-нафтолом, тимолом и дифениламином; $t = 20°C$

E_V	C_{Ag}	C_{Hg}	C_{Cu}	C^*_{Bi}	E_V	C_{Sn}	E_V	C^{**}_{Pb}
—1,8	23,4	24,2	—	—	—1,5	23,3	—1,8	29,87
—1,7	17,85	20,6	—	—	—1,4	23,75	—1,7	27,6
—1,6	17,95	18,25	—	—	—1,34	24,7	—1,6	25,6
—1,5	17,5	17,85	19,75	104,75	—1,30	27,0	—1,5	25,9
—1,4	17,75	18,3	20,25	111,0	—1,28	29,75	—1,4	33,25
—1,3	19,5	19,6	24,0	135,0	—1,24	33,4	—1,35	34,8
—1,25	—	—	30,6	—	—1,22	32,5	—1,3	28,0
—1,2	42,6	66,0	42,2	99,0	—1,20	29,75	—1,2	16,6
—1,15	—	—	40,9	—	—1,15	22,25	—1,1	11,6
—1,1	24,15	15,0	26,4	53,5	—1,08	14,4	—1,0	9,4
—1,0	7,35	6,66	7,7	38,6	—1,00	12,95	—0,9	10,0
—0,9	10,45	5,54	6,4	35,9	—0,94	13,7	—0,8	15,06
—0,8	7,67	5,04	6,75	40,2	—0,88	15,55		
—0,7	7,6	5,0	8,17	46,75	—0,84	15,45		
—0,6	9,7	5,5	9,1	59,5	—0,82	12,15		
—0,5	12,85	6,4	9,0	65,5	—0,75	11,45		
—0,4	14,2	7,85	12,9	78,25	—0,70	12,4		
—0,3	13,9	10,7	24,0	87,4	—0,6	14,75		
—0,2	15,6	14,8	27,35	107,75	—0,5	9,85		
—0,1	19,7	17,65	29,4	121,75	—0,44	28,0		
—0,05	—	—	34,6	—				
—0,0	22,95	—	—	—				

* Значительно более высокие емкости для электрода объясняются большей величиной истинной его поверхности (травленый электрод).

** Кривая емкости свинцового электрода измерена в растворе, насыщенном тимолом

соответствует указанному выше разграничивающему пику. При еще более отрицательных значениях E поверхность электрода оказывается совершенно свободной от адсорбированных молекул, чему соответствует новое большее значение емкости. В наших опытах величина C для последнего участка составляет от 17 до 25 μF/см² и определяется главным образом величиной истинной поверхности осажденного металла.

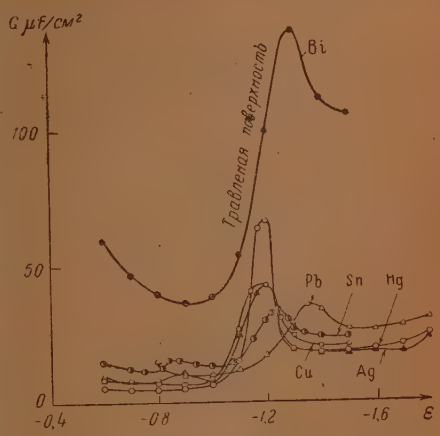


Рис. 2. Кривые емкости двойного слоя для различных металлов в растворах, насыщенных β-нафтолом, тимолом и дифениламином

При еще более высоких значениях катодной поляризации емкостная кривая вновь начинает повышаться, отражая ложное повышение емкости, связанное с начинающимся заметным разрядом водорода. Как правило, этот участок вторичного подъема лежит при значительно более отрицательных потенциалах, чем пик. Нет поэтому никаких оснований считать, что значительное увеличение емкости в области пика может быть в какой-то мере связано с выделением водорода.

Математическая интерпретация зависимости емкости двойного слоя от потенциала для молекулярной адсорбции дана А. Н. Фрумкиным.

Обозначим емкости единицы открытой и закрытой адсорбированными молекулами поверхностей электрода соответственно через C_0 и C. Тогда при частичном заполнении электрода x адсорбированными молекулами заряд 1 см² его поверхности будет равен:

$$Q = C_0(1-x)\psi + xC\psi = C_0\psi - x(C_0 - C)\psi,$$

где ψ — потенциал электрода по отношению к точке нулевого заряда поверхности.

Из последнего нетрудно получить выражение для дифференциальной емкости:

$$C = \frac{dQ}{d\psi} = C_0 - x(C_0 - C) - \psi\frac{dx}{d\psi}(C_0 - C).$$

При достижении потенциала десорбции незначительное повышение или понижение φ вызывает резкое изменение доли закрытой поверхности x, вследствие чего величина $\frac{dx}{d\psi}$ становится очень большой, а дифференциальная емкость возрастает, давая резкий пик. Затем по мере приближения значения x к нулю емкость вновь уменьшается, достигая значения $C = C_0$, что отвечает описанному выше правому горизонтальному участку.

Выше мы уже указывали, что адсорбция нейтральных молекул происходит главным образом вблизи потенциала нулевого заряда поверхности. Естественно поэтому, что величины десорбции одних и тех же добавок на разных металлах должны в известной мере определяться значениями потенциалов нулевых точек φ_0.

Сопоставление этих двух величин для шести изученных металлов дано в табл. 2.

Таблица 2

Значения потенциалов пика десорбции $|\varphi_{дес}|$ и нулевых точек φ_0 для серебра, ртути, меди, олова, висмута и свинца

Раствор Na_2SO_4, насыщенный β-нафтолом, тимолом и дифениламином, $t = 18°C$. Величины φ даны по отношению к потенциалу насыщенного каломелевого электрода

Металлы	φ_0	$\varphi_{дес}$
Серебро	—0,23	—1,18—1,20
Медь	—0,32	—1,18—1,20
Ртуть	—0,50	—1,20
Олово	—0,63	—1,24
Висмут	—0,70	—1,30
Свинец	—0,87	—1,35

Как видно из табл. 2, смещение пика десорбции выражено значительно слабее, чем изменение потенциала нулевого заряда. Для серебра, меди и ртути, несмотря на значительное различие в нулевых точках, положение пика практически сохраняется постоянным. Возможно, что эта особенность в той или иной мере связана с нивелирующим влиянием адсорбированных молекул на деформацию электрон-

ных оболочек поверхностных атомов металла, а также вообще с различными силами специфической адсорбции, зависящими от взаимного поляризующего влияния добавок и адсорбента.

Однако относительная независимость расположения пика от природы металла делала также вероятным и предположение о том, что резкое увеличение емкости соответствует началу восстановления адсорбированных молекул, если последнее протекает в достаточной мере обратимо. Проверка этого предположения представляла интерес и в связи с тем, что отдельные авторы, в том числе Тафт [6] и Керн [7], рассматривая улучшающее действие добавок на структуру катодного осадка, связывали его с восстановлением последних.

Выбор между этими возможными путями разрушения адсорбционной пленки нельзя сделать только на основании рассмотрения фор-

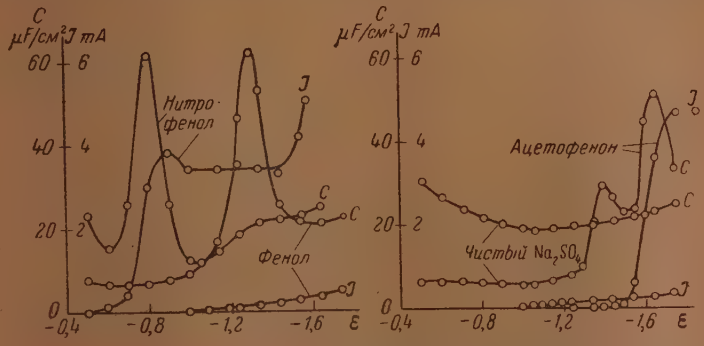


Рис. 3. Пики восстановления и десорбции.
Кривые емкости и тока для фенола (0,4 м/л) и нитрофенола (0,025 м/л).
То же, для чистого раствора и с добавкой ацетофенона ($^1/_5$ насыщ.)
Ртутный электрод ($S = 7$ см²), 0,5 N Na_2SO_4.

мы емкостных кривых. Однако резкое различие между ними может проявиться, например, при одновременном определении поляризующего тока. В то время как десорбционный процесс почти не отражается на величине последнего, в случае восстановления мы должны наблюдать резкое повышение i в области пика с последующим постоянством его величины.

В связи с последним была проведена серия определений емкости двойного слоя на Hg-электроде с одновременным измерением поляризующего тока (рис. 3). Эти данные здесь также сравниваются с характером кривых i/E для осаждения металлов на капающем катоде в присутствии тех же добавок.

Один из таких опытов был сделан с добавкой заведомо легко восстанавливающегося на катоде нитрофенола, который вводился в раствор в количестве 0,025 м/л. В этом случае мы получили значительный пик емкости, расположенный при $\varphi = -0{,}8$ V, который затем сохраняется постоянным до начала нового электродного процесса.

Оригинальный ход кривой емкости наблюдается для ацетофенона. Здесь первый пик обусловлен десорбцией*, а второй, сопровождающийся скачком поляризующего тока, его восстановлением.

В случае добавки фенола, а также β-нафтола, тимола и дифениламина подобного повышения тока не наблюдается, а значения токов для чистого раствора и с добавками практически совпадают.

* Возможно также, что наличие первого пика связано с переменой ориентировки молекул ацетофенона под влиянием поля или с восстановлением возможных примесей. В опытах применялся препарат фирмы Кальбаум.

Характерно, что значительное различие в тормозящем действи ацетофенона и указанных выше добавок на электродные процесс отчетливо выступает на зависимостях i/E для капающего катода. Н рис. 4 нами приведены кривые ток — напряжение (капающий Hg электрод) для выделения меди из чистых кислых 0,05 N растворо $CuSO_4$ и насыщенных ацетофеноном, а также другими различным добавками. Резкое торможение разряда Cu^{++} наблюдается во все

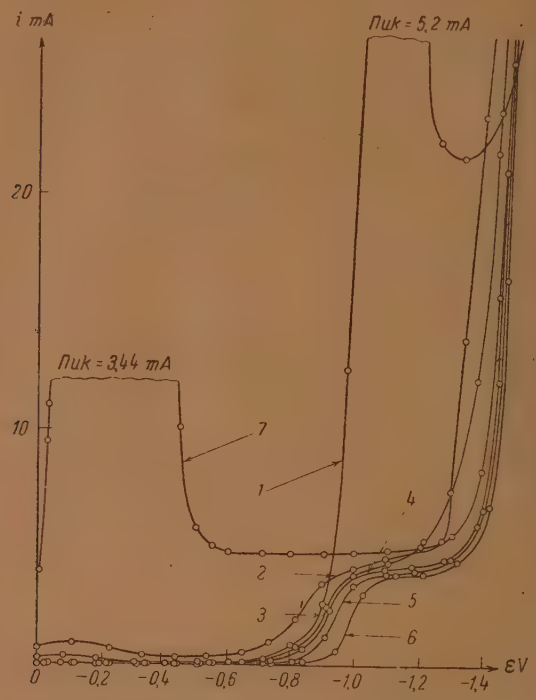


Рис. 4. Выделение меди на ртути (капающий катод). Состав электролита: Cu^{++} — 0,05 N H_2SO_4 — 1,0 N. Добавки: *1* — ацетофенон насыщ.; *2* — дифениламин насыщ.; *3* — β-нафтол, тимол и дифениламин 1/2 насыщ.; *4* — тимол насыщен.; *5* — карвакрол. насыщ.; *6* — эвгенол насыщ.; *7* — чистый раствор

растворах. Однако зависимости силы тока от потенциала для раствора с ацетофеноном и для других электролитов различны. В то время как все остальные кривые имеют один перегиб с выходом на нормальный предельный ток диффузии при потенциалах начала пика емкости (десорбция добавок), первая кривая (ацетофенон) дает резкий пик тока в 6,2 mA при $E = -1{,}1$ V и после его снижения до 2,2 mA вновь повышается, совпадая с ходом всех остальных кривых в области выделения водорода.

Таким образом, форма кривой i/η явно указывает на протекание дополнительного восстановительного процесса, который уже был обнаружен при изучении емкости.

Сопоставление кривых рис. 3 и 4 указывает на значительное расхождение пиков восстановления ацетофенона в обоих опытах. Так, полярограмма дает значение $\varphi_{восст} = 1{,}10$ V, в то время как пик емкости,

Таблица 3

Зависимость емкости от потенциала электрода для различных концентраций фенола

Раствор 0,5 N Na_2SO_4, t=18°C. Концентрация фенола дана в долях от насыщения

E_V	насыщ.	1:2 насыщ.	1:4 насыщ.	1:8 насыщ.	1:16 насыщ.	1:32 насыщ.	1:128 насыщ.	Чистый Na_2SO_4
1,84	25,9	26,6	25,0	20,8	22,7	20,3	22,1	32,0
1,74	22,2	21,5	20,8	19,7	21,6	18,2	20,0	25,3
1,64	20,6	20,0	19,3	18,6	19,3	17,6	18,8	23,6
1,54	21,2	19,6	19,0	18,6	18,5	16,9	18,2	22,1
1,44	25,3	20,3	18,6	18,7	17,9	16,5	17,3	21,1
1,34	52,7	26,0	20,1	19,0	17,9	16,0	16,3	20,4
1,30	61,9	—	—	—	—	—	—	—
1,24	46,0	49,4	27,8	23,5	17,7	16,1	15,8	19,6
1,20	—	54,6	—	—	—	—	—	—
1,14	16,4	41,4	40,7	32,1	19,7	17,3	15,8	19,1
1,09	—	—	—	33,8	—	19,1	16,4	—
1,05	—	—	40,0	—	22,9	19,6	—	18,5
1,00	8,97	12,3	20,4	22,9	25,8	22,0	18,2	19,3
0,95	—	—	—	—	20,9	—	18,6	—
0,9	7,45	8,65	10,8	8,87	12,5	22,9	16,4	20,2
0,8	6,75	7,34	8,27	6,76	8,0	17,1	13,4	21,7
0,7	6,5	7,08	7,75	6,25	6,88	12,0	11,8	23,3
0,6	6,4	7,56	8,35	6,50	10,8	16,0	18,8	26,9
0,5	7,8	9,87	10,8	7,48	8,28	11,6	11,7	30,5
0,4	15,7	14,6	13,8	11,4	9,95	12,4	12,1	35,0
0,3	18,0	14,0	17,9	13,6	14,3	15,9	14,2	41,8
0,2	22,6	29,6	26,3	23,7	25,8	22,9	25,2	48,4
0,1	—	40,1	29,7	39,0	36,4	31,8	33,4	—

Таблица 4

Зависимость емкости от потенциала электрода для различных концентраций трех добавок (β-нафтола, тимола и дифениламина)

Раствор 0,5 N Na_2SO_4; t=18°C. Концентрация добавок дана в долях от насыщения

$-E_V$	насыщ.	1:2 насыщ.	1:4 насыщ.	1:8 насыщ.	1:16 насыщ.	1:32 насыщ.	1:64 насыщ.	Чистый Na_2SO_4
1,84	30,5	29,6	28,1	27,6	28,7	28,0	27,2	32,0
1,74	24,6	23,5	23.5	25,6	24,4	24,2	24,2	25,3
1,64	23,3	23,1	22,9	24,5	23,9	22,5	21,6	23,6
1,54	21,9	23,5	20,8	20,8	22,8	21,6	20,8	22,1
1,44	21,6	22,5	20,6	21,8	21,9	20,5	20,2	21,1
1,34	22,9	22,5	20,6	21,0	20,6	20,2	19,6	20,4
1,24	34,3	34,2	25,2	22,7	20,8	18,8	19,1	19,6
1,19	50,8	48,7	33,0	26,4	22,5	18,9	19,9	—
1,18	55,6	—	—	—	—	—	—	—
1,14	39,8	50,5	40,7	30,8	24,4	20,2	20,1	19,1
1,13	—	52,5	—	—	—	—	—	—
1.11	—	—	41,3	—	—	—	—	—
1,09	16,0	29,6	38,8	31,6	26,4	22,2	20,2	—
1,06	—	—	—	34,9	—	—	—	—
1,05	12,5	17,5	31,0	34,4	27,4	22,2	20,4	18,5
1,00	8,28	10,8	17,2	29,4	27,4	22,2	20,6	19,3
0,95	6,78	8,85	12,3	21,8	24,6	21,8	20,4	—
0,9	5,87	7,27	9,86	16,1	20,2	19,8	19,3	20,2
0,8	5,18	6,62	7,85	11,4	14,5	16,2	16,3	21,7
0,7	5,57	6,82	7,52	10,7	12,3	14,1	14,9	23,9
0,6	9,33	8,45	8,13	12,1	13,3	14,3	14,2	26,9
0,5	15,5	11,6	9,55	14,1	21,9	15,2	15,1	30,5
0,4	23,1	15,6	12,3	16,2	16,5	16,2	16,1	35,0
0,3	25,3	20,6	15,8	20.0	20,2	19,0	19,8	41,8
0,2	25,2	24,6	22,1	26,2	24,9	24,2	24,7	48,4

связанный с восстановлением ацетофенона, начинается при $\varphi = -1{,}55$ и достигает максимума при $-1{,}65$ V. Нужно, однако, иметь в виду, что первые измерения произведены в кислой среде, а вторые в нейтральной. Между тем реакция катодного восстановления ацетофенона

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ 2C{=}O + 2H^+ + 2e \rightarrow \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ |\quad\ \ | \\ HOC{-}COH \\ |\quad\ \ | \\ C_6H_5\ C_6H_5 \end{array} \quad \text{(пинакон)}$$

идет с поглощением H^+. Ее обратимый потенциал является функцией активности водородных ионов:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{ацетоф}} \cdot a^2_{H^+}}{a_{\text{пинакона}}}$$

или

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}.$$

Поэтому при переходе от нейтральных растворов к кислым равновесный потенциал реакции смещается в положительную сторону на $\sim 0{,}42$ V, что и приводит к наблюдаемому на полярограмме подъему кривой при $E = -1{,}1$ вместо $-1{,}65$ V.

В отличие от последнего начало пика емкости на ртути для насыщенного тремя добавками нейтрального раствора Na_2SO_4 практически совпадает с потенциалами, соответствующими увеличению i до нормального тока диффузии при выделении меди, цинка и других металлов из кислых растворов с теми же добавками.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для раздельного насыщения растворов тимолом, дифениламином, β-нафтолом, а также электролитов с многими другими добавками, например камфорой, эвгенолом, карвакролом, *m*-крезолом, ментеном и т. д. Единственным аналогом ацетофенона из многих изученных нами активных добавок оказалось ализариновое масло, дающее подобный ацетофенону ход кривых при осаждении металлов на капающем катоде.

Характерной для нашей группы добавок является зависимость потенциала пика емкости от концентрации поверхностно-активных веществ. В случае восстановительного процесса при уменьшении добавок следовало ожидать перемещения пика в сторону более отрицательных значений потенциала. В действительности же, как это следует из табл. 3 и 4 и рис. 5, для растворов с фенолом, а также с тремя добавками мы наблюдаем сдвиг пика емкости в направлении к потенциалу нулевого заряда поверхности, что хорошо согласуется с его адсорбционной природой.

Аналогичная зависимость потенциалов подъема кривых i/E от содержания добавок для осаждения металлов на капающем электроде отмечалась нами в предшествующем сообщении.

Из рис. 5 видно, что понижение концентрации добавок приводит не только к смещению пика влево, но и к уменьшению его величины и повышению емкости на адсорбционном участке кривой, что является следствием понижения поверхностной концентрации адсорбированных молекул. Правые же участки кривых, характеризующие емкость свободной поверхности электрода, совпадают со значениями емкости для чистого раствора Na_2SO_4.

Ранее мы отмечали зависимость поляризации от природы вводимых добавок. Так, значения η при катодном осаждении олова как на

твердом, так и на ртутном капающем электродах при высоких D повышались при переходе от дифениламина к тимолу и β- и α-нафтолам. С развиваемой точки зрения последнее должно быть связано с различными величинами потенциалов десорбции этих добавок.

Действительно, как это следует из приводимого материала рис. 6, пики емкости для растворов с указанными добавками располагаются в той же последовательности.

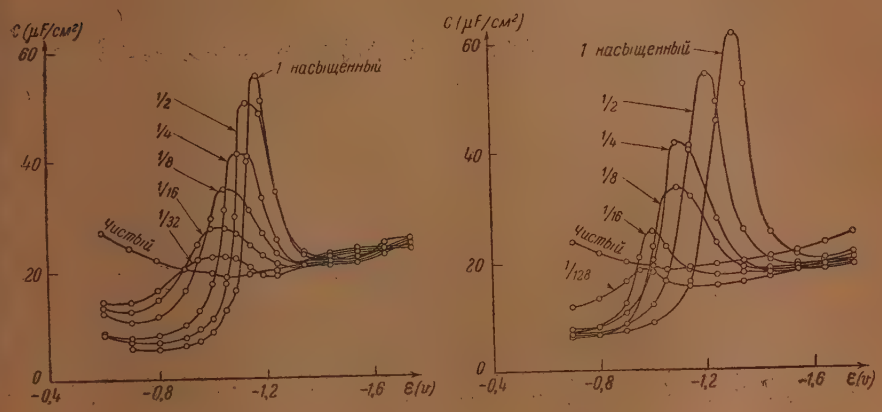


Рис. 5. Влияние концентрации добавок на зависимость емкости от потенциала (0,5 N Na_2SO_4). Одновременная добавка β-нафтола, тимола и дифениламина $\Sigma C_{нас.} = 0{,}01$ м/л. Добавка фенола $C_{нас.} \sim 0{,}4$ м/л

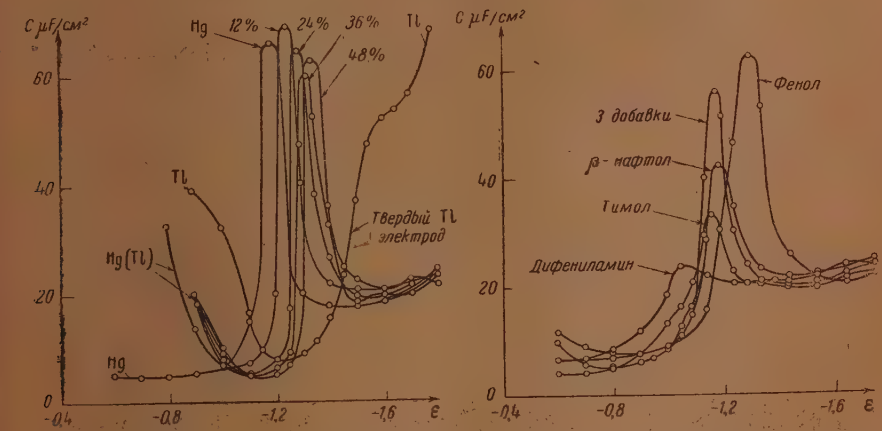


Рис. 6. Влияние состава амальгамы и природы добавок на положение пика десорбции (0,5 N Na_2SO_4). Амальгамный электрод с различным содержанием Tl. Раствор, насыщ. тимолом, β-нафтолом и дифениламином (слева—малый электрод, справа—ртутный электрод.) Кривые емкости, для растворов, насыщенных различными добавками

Подобный параллелизм в расположении пиков и потенциалов подъема поляризационных кривых, конечно, не является обязательным для любых электродных процессов. Соблюдение его указывает лишь на отсутствие существенных различий в силах специфического

взаимодействия тех или иных адсорбированных молекул с разряжающимся ионом. В этом случае, который, в частности, имеет место при осаждении Sn, наиболее точно выступает зависимость поляризации от потенциала десорбции добавок.

Наконец, существенным для адсорбции фактором является значение потенциала нулевого заряда поверхности. При относительно одинаковых силах специфической адсорбции смещение величины φ_0 должно приводить к соответствующему сдвигу потенциала десорбции. Эти исследования представляли тем больший интерес, что, как мы указывали выше, расположение пиков емкости для одинаковых добавок оказалось сравнительно слабо зависящим от природы металла.

Определения емкости нами производились на амальгамном таллиевом электроде, потенциалы нулевых точек которого в зависимости от концентрации Tl были изучены Фрумкиным и Городецкой [8]. Представленные на рис. 6 результаты измерений указывают на отчетливый сдвиг пика в отрицательную сторону. Его перемещение, однако, выражено слабее, чем сдвиг нулевых точек, достигающий по сравнению с чистой ртутью—0,33 V уже при 12%-ном содержании таллия в амальгаме.

Приведенный материал подтверждает образование молекулярных адсорбционных слоев активных добавок на электроде и их разрушение (десорбцию) при определенных отклонениях потенциала от точки нулевого заряда поверхности. Величина возникающей при этом химической поляризации (при низком предельном токе) определяется разностью равновесного потенциала и потенциала начала десорбции.

Выводы

1. Измерены значения емкости двойного слоя при различных потенциалах электродов в растворах Na_2SO_4 с добавками β-нафтола, тимола и дифениламина, а также с другими поверхностно-активными веществами.

2. Резкое понижение емкости двойного слоя в области значений, близких к потенциалу нулевого заряда поверхности в растворах с активно действующими добавками, подтверждает существование плотных адсорбционных слоев.

3. Разрушение адсорбционных пленок при определенных значениях потенциала есть следствие не восстановления, а десорбции добавок с поверхности электрода. Исключениями в этом отношении являются ацетофенон и ализариновое масло, тормозящее действие которых заканчивается с началом восстановительного процесса.

4. Потенциалы десорбции изменяются в зависимости от природы адсорбента и добавок, причем изменение потенциала нулевого заряда поверхности приводит к сдвигу $\varphi_{дес}$ в том же направлении. При уменьшении концентрации поверхностно-активных веществ наблюдается согласующееся с теорией смещение потенциала десорбции по направлению к точке нулевого заряда поверхности, т. е. уменьшение разности $\varphi_{дес} - \varphi_0$. Аналогичная зависимость наблюдается для поляризации при выделении металлов, которая падает при понижении содержания добавок.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
3.VI.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Лошкарев и А. Крюкова, Журн. физ. хим., 23, 218, 1949.
2. М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова. Журн. общ. хим., 9, 1412, 1939.
3. М. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова, Журн. физ. хим., 21, 219,

1947; М. Лошкареви А. Крюкова, Журн. физ. хим., 22, 805, 1946; М. Лошкареви А. Крюкова, Журн. физ. хим., 22, 815, 1948.
3. А. Н. Фрумкин, Colloid Symposium annual, 7, 89. 1930; М. Проскурнин и А. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., 31, 110, 1935, А. Ксенофонтов, М. Проскурнин, А. Городецкая, Журн. физ. хим., 12, 408, 1938; А. Городецкая и А. Фрумкин, ДАН СССР, 18, 649, 1938; Б. Кабанов и Р. Юдкевич, Журн. физ. хим., 13, 813, 1939.
. П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Изв. АН СССР, ОМЕН. Серия физич. 4/5, 531, 1937; П. А. Ребиндер и Н. Н. Петрова, Сборник «Трение и износ в машинах», 1, 484, 1939.
5. Т. Борисова и М. Проскурнин, Acta Physicochimica URSS. 4, 819, 1936.
6. R. Taft, Trans. Farad. Soc., 67, 75, 1933.
7. E. Kern, Trans. Electroch. Soc., 15, 441, 1909.
8. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Z. physik. Chem., 136, 451, 1928.

СЛОЖНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ Cl, Cl_2, Br, Br_2, BrCl

К. В. Бутков

Повидимому, впервые хлористый бром был получен еще в 1826 г. [1] непосредственным действием хлора на бром при комнатной температуре. Однако Карстен [2] и позднее Бутлер и Мак Интош [3] утверждали, что хлор и бром не образуют соединений ни в газообразной, ни в жидкой фазе. Только благодаря применению методов спектральной физики было окончательно доказано, что молекулы хлористого брома могут образовываться как в газообразной фазе, так и в растворах [4]. Наличие молекул хлористого брома подтверждается появлением новых полос поглощения.

Иост определил оптическим методом тепловой эффект реакции образования хлористого брома [5]; так как реакция образования хлористого брома идет без изменения объема, то этому соединению приписывают формулу BrCl. Кордес и Шпонер [4] экспериментально определили частоту колебания ядер атомов в молекуле хлористого брома.

Целью настоящей работы является изучение сложного равновесия молекул BrCl, Cl_2, Br_2, Cl и Br в температурном интервале от 298, 1° K до 3000° K.

Для количественного изучения равновесия хлора и брома в газообразной фазе до 3000° K необходимо рассмотреть следующие равновесия

$$1)\ BrCl \rightleftarrows \frac{1}{2} Br_2 + \frac{1}{2} Cl_2, \quad K_{p1} = \frac{\sqrt{p_{Br_2} \cdot p_{Cl_2}}}{p_{BrCl}} \tag{1}$$

$$2)\ Br_2 \rightleftarrows 2Br, \quad K_{p2} = \frac{p_{Br}^2}{p_{Br_2}} \tag{2}$$

$$3)\ BrCl \rightleftarrows Br + Cl, \quad K_{p3} = \frac{p_{Br} \cdot p_{Cl}}{p_{BrCl}} \tag{3}$$

$$4)\ Cl_2 \rightleftarrows 2Cl, \quad K_{p4} = \frac{p_{Cl}^2}{p_{Cl_2}}. \tag{4}$$

Константы равновесия связаны соотношением

$$K_1^2 = \frac{K_{p3}^2}{K_{p2} K_{p4}},$$

которое может применяться для проверки вычислений.

Расчет констант равновесий K_{p1} и K_{p3} методом статистической термодинамики в литературе не опубликован. Значения же константы K_{p2} вычислялись для температур от 298,1° K до 1600° K Гордоном и Бернсом [6].

Имеются также расчеты для K_{p4}, опубликованные Джоком и Оверстритом [7].

Однако вычисление констант равновесия K_{p2} и K_{p4} производилось на основе применения устаревших ныне значений основных физических констант, мы пользовались более достоверными значениями последних. Численные значения газовой постоянной R и R', а также константы Больцмана опираются на работу Уогмена, Кильпатрика, Тейлора, Питцера и Россини [8] (1 кал = 4,1833 инт. джоулей). Энергия диссоциации молекул хлора и брома заимствованы из монографии Херцберга [9] с последующим исправлением чисел в связи с изменением константы Планка.

Значения для N, c и h взяты из статьи Берджа [10]. $h = (6.624_2 \pm \pm 0{,}002_4) \cdot 10^{-27}$ эрг. сек; $R = 1{,}98718 \pm 0{,}00013$ кал. мол$^{-1}$ град$^{-1}$; $R' = 82{,}0598 \pm 0{,}0053$ см^3 ат. моль$^{-1}$. град$^{-1}$; $C = (2{,}99776 \pm 0{,}00004) \cdot \cdot 10^{10}$ см. сек$^{-1}$; $k = (1{,}38053 \pm 0{,}00026) \cdot 10^{-16}$ эрг. град$^{-1}$; $N = = (6{,}0228_3 \pm 0{,}0011) \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$; энергия диссоциации Cl_2 $\Delta E_0^\circ = = 57194$ кал·моль$^{-1}$; энергия диссоциации Br_2 $\Delta E_0^\circ = 45437$ кал·моль$^{-1}$;

Константы равновесия K_{p2} и K_{p4}

Вычисление констант равновесия производилось по формуле:

$$-R \ln K_p = \frac{\Delta E_0^\circ}{T} + 2\left(\frac{G^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_x = \left(\frac{G^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{x_2}, \tag{4}$$

где G° — изобарный термодинамический потенциал в стандартном состоянии, E_0° — нулевая энергия, ΔE_0° — энергия диссоциации при температуре абсолютного нуля, x — обозначает атом хлора или брома.

Приведенный изобарный термодинамический потенциал [7]:

$$-\frac{G^\circ - E_0^\circ}{T} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T + R \ln Z_i + R \ln \left[\frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 N^{\frac{5}{2}}}\right] + R \ln R', \tag{5}$$

где M — среднее значение молекулярного или атомного весов, Z_i — статистическая сумма, соответствующая внутренним степеням свободы.

В случае атомов хлора или брома

$$R \ln Z_i = R \ln \left(g_0 + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}\right). \tag{6}$$

g_0 и g_1 — статистические веса, а ε_1 — энергия первого возбужденного электронного уровня, которая соответствует 881 см$^{-1}$ (для хлора) и 3685 см$^{-1}$ (для брома) [11].

В случае молекул [12]:

$$R \ln Z_i = -R \ln \sigma + \frac{1}{3} B\sigma - R \ln (1 - e^{-u}) + \\ + \frac{8 R B_e^2}{\sigma \omega_e^2} + \frac{R\alpha}{B_e (e^u - 1)} + \frac{2 R x_e u}{(e^u - 1)^2} - R \ln S, \tag{7}$$

$$\text{где } \sigma = \frac{B_e hc \left(1 - \frac{\alpha}{2 B_e}\right)}{kT}; \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2};$$

μ — приведенная масса молекулы; r_e — равновесное расстояние между ядрами атомов в молекуле; α — константа, учитывающая влияние

нелинейности колебаний атомов на момент инерции молекулы; $u = \frac{\omega_e hc}{kT}(1 - 2x_e)$; ω_e — волновое число, соответствующее частоте колебаний атомов при бесконечно малой амплитуде; x_e — фактор ангармоничности, получаемый из анализа молекулярных спектров; S — число симметрии молекулы.

Хлор состоит из молекул трех типов.

Точные значения масс атомов по отношению к массе $O^{16} = 16{,}000$ равны 34,9803 (Cl^{35}) и 36,9779 (Cl^{37}) [13], что при переходе к химической шкале (O = 16,000) дает 34,9708 (Cl^{35}) и 36,9678 (Cl^{37}). Последние числа дают возможность вычислить приведенную массу μ для различных молекул хлора. Молекулярные константы для молекулы $Cl^{35}Cl^{35}$ в табл. 1 взяты из монографии Херцберга [9], а числа, относящиеся к молекулам $Cl^{35}Cl^{37}$ и $Cl^{37}Cl^{37}$, вычислены нами по отношению приведенных масс. Числа, помещенные в последней строке табл. 1, получены, исходя из процентного соотношения различных типов молекул хлора: 56,85% ($Cl^{35}Cl^{35}$), 37,10% ($Cl^{37}Cl^{35}$) и 6,05% ($Cl^{37}Cl^{37}$) [14].

Таблица 1

	ω_e (см$^{-1}$)	$x_e\omega_e$ (см$^{-1}$)	B_e (см$^{-1}$)	α(см$^{-1}$)	μ
$Cl^{35}Cl^{35}$	564,9	4,0	0,2438	0,0017	17,4854
$Cl^{35}Cl^{37}$	557,2	3,9	0,2372	$0{,}0016_3$	17,9708
$Cl^{37}Cl^{37}$	549,4	3,78	0,2306	$0{,}0015_6$	18,4839
Cl_2 (смесь)	561,1	3,9	0,2415	$5{,}0016_6$	17,7285

Средние молекулярные константы для смеси различных молекул брома ($Br^{79}Br^{79}$; $Br^{79}Br^{81}$; $Br^{81}Br^{81}$) равны молекулярным константам для молекулы $Br^{79}Br^{81}$:

$$\alpha = 0{,}00027 \text{ см}^{-1}, \quad B_e = 0{,}08091 \text{ см}^{-1}. \text{ [9]}$$

Таблица 2

Хлор

T (°K)	$\left(-\frac{G^\circ - E^\circ_0}{T}\right)_{Cl_2}$	$\left(-\frac{G^\circ - E^\circ_0}{T}\right)_{Cl}$	$-R \ln K_{p4}$	K_{p4} (атм) по уравн. (4)	K_{p4} (атм) по Джоку и Оверстриту
1	2	3	4	5	6
3000	64,882	46,448	— 8,948	90,30	92,21
2000	61,320	44,338	1,241	0,535	0,596
1500	58,844	42,829	11,322	$3{,}35 \cdot 10^{-3}$	$3{,}68 \cdot 10^{-3}$
1000	55,423	40,688	31,240	$1{,}49 \cdot 10^{-7}$	$1{,}71 \cdot 10^{-7}$
900	54,552	40,136	37,828	$5{,}41 \cdot 10^{-9}$	—
800	53,585	39,512	46,051	$8{,}62 \cdot 10^{-11}$	—
700	52,503	38,810	56,589	$4{,}29 \cdot 10^{-13}$	—
600	51,271	38,005	70,585	$3{,}75 \cdot 10^{-16}$	—
500	49,838	37,060	90,107	$2{,}03 \cdot 10^{-20}$	$2{,}70 \cdot 10^{-20}$
400	48,122	35,916	119,17	$9{,}03 \cdot 10^{-27}$	—
298,1	45,924	34,428	168,93	$1{,}20 \cdot 10^{-37}$	$1{,}95 \cdot 10^{-37}$

Вычисленные нами приведенные изобарные термодинамические потенциалы для молекул Cl_2, Br_2 и атомов Cl, Br, а также константы равновесия K_{p2} и K_{p4}, полученные по уравнению (4), приведены на табл. 2 и 3.

В табл. 2 в столбце 5 приведены значения K_{p4}, полученные нами, а в столбце 6 помещены соответствующие значения, вычисленные Джоком и Оверстритом [7]. Сравнение чисел, собранных в упомянутых столбцах, показывает, что значения констант K_{p_4}, вычисленных нами, заметно отклоняется в меньшую сторону от чисел Джока и Оверстрита.

Вычисление приведенного изобарного потенциала для хлористого брома

Для молекулы BrCl известны ω_e и энергия диссоциации D, но отсутствуют экспериментальные данные о факторе ангармоничности x_e и равновесном расстоянии между ядрами атомов r_e.

Таблица 3

Бром

T (°K)	$\left(-\frac{G^\circ-E^\circ_0}{T}\right)_{Br_2}$	$\left(-\frac{G^\circ-E^\circ_0}{T}\right)_{Br}$	$-R\ln K_{p_2}$ по уравнению (4)	$-R\ln K_{p_2}$ по Гордону и Бернсу	K_{p_2} (атм) по уравн. (4)
1	2	3	4	5	6
3000	70,435	48,470	—11,361	—	304
2000	66,833	46,362	— 3,172	—	$4,93_4$
1500	64,308	44,893	+ 4,811	4,96	$8,88\cdot10^{-2}$
1000	60,797	42,854	20,526	20,33	$3,27\cdot10^{-5}$
900	59,902	42,328	25,732	25,51	$2,38\cdot10^{-6}$
800	58,902	41,742	32,213	31,96	$9,12\cdot10^{-8}$
700	57,776	41,078	40,531	40,25	$1,39\cdot10^{-9}$
600	56,489	40,311	51,586	51,26	$5,32\cdot10^{-12}$
500	54,986	39,406	67,049	66,65	$2,22\cdot10^{-15}$
400	53,176	38,297	90,174	89,68	$1,96\cdot10^{-20}$
298,1	50,849	36,836	129,60	128,92	$4,74\cdot10^{-29}$

Таблица 4

	ω_e (см$^{-1}$)	D (eV)	$(x_e\,\omega_e)_{th}$	$(x_e\,\omega_e)_{эксп}$	$f=\frac{(x_e\,\omega_e)_{эксп.}}{(x_e\,\omega_e)_{эксп.}}$
	1	3	4	5	6
$Br^{79}\,Br^{81}$	323,27	1,971	1,64	1,07	1,53
J^{127}	214,36	1,5422	0,925	0,593	1,56
$J^{127}\,Cl^{35}$	384,18	2,153	2,128	1,465	1,45
$J^{127}Br^{79}$	268,44	1,818	1,23	0,78	1,58
Br Cl	432	2,26	2,54	—	—

Применяя формулу Берджа и Шпонер [15], можно вычислить теоретическое значение

$$(x_e\omega_e)_{th}=\frac{hc\omega_e^2}{4D}$$

для брома, иода, бромистого иода и хлористого иода. Сравнение $(x_e\omega_e)_{th}$ с экспериментально найденные значениями $(x_e\omega_e)_{эксп.}$ произведено на табл. 4. Числа для $f = \frac{(x_e\omega_e)_{th}}{(x_e\omega_e)_{эксп.}}$, помещенные в столбце 6 табл. 4, показывают, что для молекулы хлористого брома (BrCl) можно принять $f \approx 1{,}5$, что соответствует $x_e\omega_e = 1{,}7$ см$^{-1}$.

Экспериментально неизвестное равновесное расстояние r_e в молекуле BrCl можно принять равным полусумме равновесных расстояний между ядрами атомов в молекулах брома и хлора. Результаты соответствующих вычислений для молекулы хлористого иода (JCl) показаны на табл. 5.

Таблица 5

	r_e (Å)	$\frac{r_{e_1}+r_{e_2}}{2}$ (Å)
J_2	2,667	—
Br_2	2,284	—
Cl_2	1,989	—
JCl	2,321	2,328
BrCl	—	$2{,}136_5$

Считая, таким образом, для молекулы хлористого брома $r_e = 2{,}136_5 \cdot 10^{-8}$ см, получим для момента инерции BrCl значения: $I_e = 186{,}1_4 \cdot 10^{-40}$ г см^2. Далее, принимая

$$I_e B_e = \frac{h}{8\pi^2 c} = (27{,}98_{65} \pm 0{,}01_0) \cdot 10^{-40} \text{ г см}^2, \tag{10}$$

имеем для константы вращательной структуры молекулы хлористого брома

$$B_e = 0{,}1503_5 \text{ см}^{-1}.$$

Формула Пекериса [16] для бромистого хлора дает:

$$\frac{\alpha}{B_e} = 6\,\frac{B_e}{\omega_e}\left[\sqrt{\frac{\omega_e x_e}{B_e}} - 1\right] = 0{,}0049_4,$$

откуда получим: $\alpha = 0{,}00073_7$ см$^{-1}$.

Таблица 6

T (°K)	$\left(\frac{G^\circ - E^\circ_0}{T}\right)_{BrCl}$	K_{p_1}	K_{p_3} (атм)
1	2	3	4
3000	69,145	0,42	68,7
2000	65,567	0,40	0,65
1500	63,066	0,37	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$
1000	59,605	0,33	$7{,}1 \cdot 10^{-7}$
900	58,759	0,31	$3{,}4 \cdot 10^{-8}$
800	57,734	0,30	$8{,}2 \cdot 10^{-10}$
700	56,632	0,28	$6{,}7 \cdot 10^{-12}$
600	55,381	0,25	$1{,}1 \cdot 10^{-14}$
500	53,904	0,22	$1{,}5 \cdot 10^{-18}$
400	52,141	0,18	$2{,}4 \cdot 10^{-24}$
298,1	49,884	0,13	$3{,}3 \cdot 10^{-34}$

Опираясь на указанные выше константы молекулы хлористого брома, мы произвели вычисление приведенного изобарного термодинамического потенциала по уравнениям (5) и (7) (см. табл. 6, столбец 2).

Расчет констант равновесия K_{p1} и K_{p3}

Константа расновесия K_{p1} вычислялась по формуле:

$$-R\ln K_{p1}=\frac{\Delta E_0^\circ}{T}+\frac{1}{2}\left[\left(\frac{G^\circ-E_0^\circ}{T}\right)_{Br_2}-\left(\frac{G^\circ-E_0^\circ}{T}\right)_{Cl_2}\right]-\left(\frac{G^\circ-E_0^\circ}{T}\right)_{BrCl},$$

где $E_0^\circ=750$ кал/мол [5].

Соответственно для K_{p3}:

$$-R\ln K_{p3}=\frac{\Delta E_0^\circ}{T}+\left(\frac{G^\circ-E_0^\circ}{T}\right)_{Cl}+\left(\frac{G^\circ-E_0^\circ}{T}\right)_{Br}-\left(\frac{G^\circ-E_0^\circ}{T}\right)_{BrCl},$$

где $E_0^\circ=52064$ кал/моль.

Результаты этих вычислений приведены в табл. 6.

В случае рассматриваемого нами сложного равновесия помимо уравнений (1), (2), (3) и (4) должны оправдываться уравнения (8) и (9), выражающие условие постоянства числа атомов хлора и атомов брома:

$$P_{Cl_2}+\frac{1}{2}P_{Cl}+\frac{1}{2}P_{BrCl}=P_0, \tag{8}$$

$$P_{Br_2}+\frac{1}{2}P_{Br}+\frac{1}{2}P_{BrCl}=P_0. \tag{9}$$

В уравнениях (8) и (9) P_0 обозначает парциальное давление паров брома или хлора до их смешения; P_{Cl_2}, P_{Br_2}, P_{BrCl}, P_{Cl} и P_{Br} обозначают парциальные давления соответственно молекулярных хлора, брома, хлористого брома и атомарных хлора и брома.

Вычисление указанных парциальных давлений производилось по методу последовательных приближений в предположении, что парциальное давление паров брома и хлора до их смешения одинаковы и что смесь нагревается при постоянном объеме. Поэтому P_0 возрастает пропорционально абсолютной температуре.

Первая серия вычислений предполагает что $2P_0=0{,}1532$ атм при $T=298{,}1°$ K (см. рис. 1). Парциальные давления молекулярных брома, хлора и хлористого брома при повышении температуры возрастают, достигают максимума и далее уменьшаются. Например, давление Br_2 увеличивается от 0,015 (=12 мм Hg) до 0,129 атм (=98 мм Hg) при возрастании температуры от 298,1 до 1500° K, после чего P_{Br} падает до 0,085 атм (=6,3 мм Hg) при $T=3000°$ K. Парциальные давления атомарных хлора и брома при температуре 298,1° K имеют значения соответственно порядка 10^{-38} и $6\cdot10^{-30}$ атм, достигая при $T=800°$ K значений $2\cdot10^{-6}$ и $8\cdot10^{-5}$ атм. При $T=1000°$ K $P_{Cl}=6\cdot10^{-5}$ атм и $P_{Br}=2\cdot10^{-3}$ атм; дальнейший рост P_{Cl} и P_{Br} показан на рис. 1.

На рис. 2 представлены результаты вычислений для случая, когда при $T=298{,}1°$ K, $2P_0=0{,}001532$ атм (=0,58 мм Hg). Мы видим, что

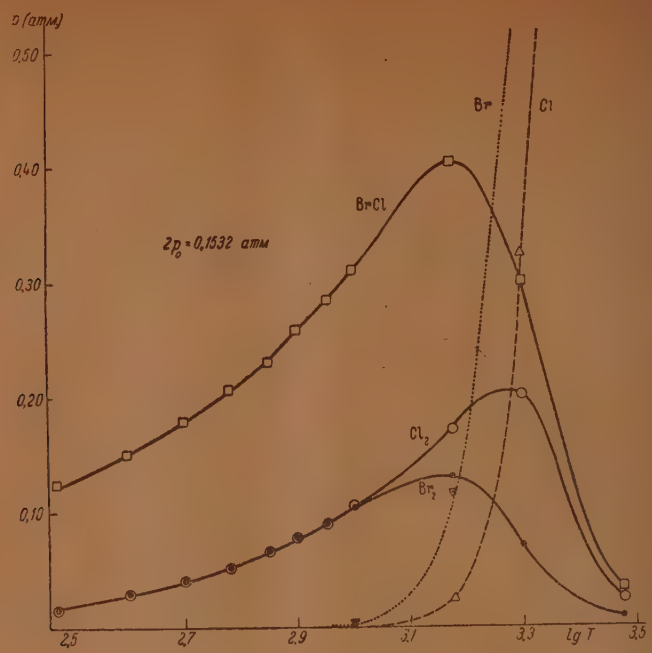

p (атм)
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
2p₀ = 0,1532 атм
BrCl
Br
Cl
Cl₂
Br₂
2,5
2,7
2,9
3,1
3,3
lg T
3,5

Рис. 1

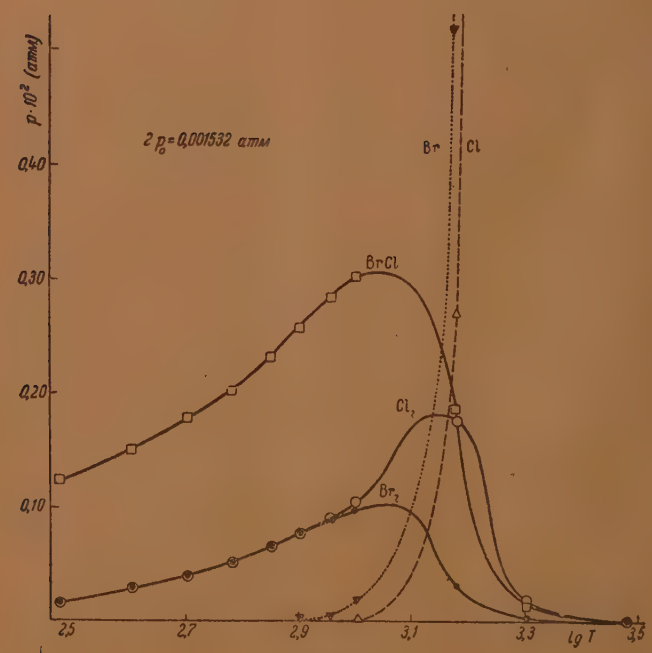

p·10² (атм)
0,40
0,30
0,20
0,10
2 p₀ = 0,001532 атм
Br
Cl
BrCl
Cl₂
Br₂
2,5
2,7
2,9
3,1
3,3
lg T
3,5

Рис. 2

максимумы на кривых, показывающих изменение парциальных давлений молекулярных брома, хлора и хлористого брома, имеют место при более низких температурах, чем соответствующие максимумы на кривых рис. 2.

Ленинградский ордена Ленина
горный институт
Кафедра физики

Поступила
10.VI.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Balard, Ann. chim. phys. [2], **32**, 371, 1826; Pogg. Ann., **8**, 466, 1826.
2. B. J. Karsten, Z. anorg. Chem., **53**, 372, 1907.
3. K. H. Butler a. D. McIntosh, Proc. Nova Scotian Inst. Sci., **17**, 1, 23, 1927.
4. H. Cordes a. H. Sponer, Z. Physik, **79**, 170, 1932; S. Barrat a. C. P. Stein, Proc. Roy. Soc., (A), **122**, 582. 1929; L. T. M. Gray a. D. M. G. Style, Proc. Roy. Soc., (A), **126**, 603, 1930.
5. B. Jost, Z. phys. Chem. (A), **153**, 143, 1931. О других соединениях между галогенами см. А. Филиппов, Z. Physik, **50**, 861, 1928; Л. М. Дубников, Усп. хим., **16**, 189, 1947.
6. A. Gordon a. R. Barnes, J. Chem. Phys., **1**, 692, 1933.
7. W. F. Giauque a, R. Overstreet, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 1731, 1932.
8. Письменное сообщение Prof. Dr. Kenneth S. Pitzer от 18 июля 1945 г.
9. G. Herzberg. Molekülspektren und Molekülstruktur, **1**, 1939.
10. R. T. Birge, Rev. of Modern Physics, **13**, 233, 1941.
11. L. A. Turner, Phys. Rev., **27**, 397, 1926.
12. J. E. Mayer a. M. G. Mayer. Statistical Mechanics, 1940.
13. M. Stanley Livingston a. H. A. Bethe, Rev. of Modern Physics, **9**, 373, 1937.
14. G. T. Seaborg, Rev. of Modern Physics, **16**, 1, 1944.
15. R. T. Birge a. H. Sponer, Phys. Rev., **28**, 259, 1926.
16. C. Pekeris, Phys. Rev. **45**, 98, 1984.

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ:

1. Известия Сектора физико-химического анализа

Основаны Н. С. Курнаковым в 1918 г. Редакционная коллегия: Г. Г. Уразов, С. А. Погодин, И. Н. Лепешков. *Том XV*. М.—Л. Изд-во АН СССР. 1947 г. 299 стр. с илл. (Акад. Наук СССР. Ин-т Общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова), ц. 26 руб.

В книге помещены 20 работ

Применение геометрии четырех измерений к построению разновесных физико-химических диаграмм. О твердых растворах магния в свинце, серебра в алюминии, лития в свинце. О тройных сплавах свинца с натрием и литием и др.

2. То же. *Том XVI*. Вып. 2. 1946. 320 стр., с илл., ц. 30 руб.

В этом выпуске изложены материалы совещания по физико-химическому анализу твердых растворов, созванного Отделением химических наук и Ин-том общей и неорганической химии АН СССР, в Москве с 13—18 ноября 1944 г.

В их числе: параметры измерения величины зерна некоторых сталей в процессе рекристаллизации их при горячей обработке; исследование сплавов железа с марганцем и хромом; о тройных твердых растворах на аллюминевой основе и др.

3. То же. *Том XVI*. Вып. 3. 1948 г. 155 стр., ц. 14 руб.

Настоящий сборник содержит материалы совещания по физико-химическому анализу неметаллических твердых растворов, созванного АН СССР в 1944 г.

В сборнике помещены статьи по различным твердым растворам: стекла, калийных солей Волга—Эмбы, силикатов, фосфатов калия и аммония, высших жирных кислот, триглицеридов и др.

4. То же. *Том XVI*. Вып. 4. М.—Л. 1948 г. 190 стр., ц. 14 руб.

Выпуск содержит ряд оригинальных статей по физико-химическому анализу металлических и соляных твердых растворов. В этих статьях большое внимание уделено ряду актуальных вопросов: превращениям в закаленной стали и легких сплавах, химической стойкости металлических твердых растворов и др.

КНИГИ ПРОДАЮТСЯ В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГА»:

Москва, ул. Горького, 6. корп. «Б»; Ленинград, Литейный пр., 53а; Киев, ул. Б. Владимирская, 53; Ташкент, ул. К. Маркса, 29; Свердловск, ул. Малышева, 58.

Иногородним заказчикам книги высылаются наложенным платежом.

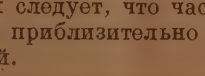
С заказами обращаться по адресу: Москва, Б. Черкасский пер., 2

«АКАДЕМКНИГА»

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ АМИДИНОВ

Д. Н. Шигорин и Я. К. Сыркин

В настоящей работе исследованы колебательные спектры амидинов с атомом H при азоте



а также такие, у которых атом H замещен на радикал.

Из литературных данных следует, что частота связи C = N в данной группе соединений остается приблизительно постоянной, т. е. является характеристической частотой.

Для частот C = N в литературе имеются следующие значения [1]:

1665 — 1675 см$^{-1}$	в соединениях	типа	$R-CH=N-R'$
1650	»	»	»	$Ar-CH=N-R$
1630 — 1635	»	»	»	$Ar-CH=N-Ar$
1650 — 1655	»	»	»	$R-C(=NH)-OR_1$
1650 — 1655	»	»	»	$R-C(=NOH)-R_1$

Экспериментальная часть

Съемки спектров комбинационного рассеяния производились на трехпризменном спектрографе Штейнхейля со стеклянной оптикой, с линейной дисперсией 9 Å /мм в области 4350 Å и 17 Å/ мм в области 4900 Å.

Осветительное устройство состояло из трех (или шести) ртутных ламп ИГАР-2 по 0,5 kW каждая, расположенных параллельно сосуду с веществом на расстоянии 5—7 см от него, и эллиптических зеркал.

Экспозиция без фильтра составляла около 1 часа, а с фильтром (насыщенный раствор KNO_2) 1,5—2 часа на фотопластинках чувствительностью 500—700 по H и D. Ширина щели спектрографа составляла 6 см$^{-1}$ на спектре.

Спектры комбинационного рассеяния амидинов приведены ниже.

Спектры комбинационного рассеяния амидинов (обозначения: b — широкая линия, X — получена в хлороформе, A — получена в ацетоне).

1. NN'-дифенилформамидин $C_6H_5-NH-CH=N-C_6H_5$.

Бесцветные иглы с температурой плавления 137—138° C. Спектры получены в растворах ацетона и хлороформа.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 421 (3), 519 (3$^1/_2$), 560 (2), 588 (2), 831 (2), 893 (1$^1/_2$), 909 (1$^1/_2$), 996 (9), 1026 (2$^1/_2$), 1102 (2), 1156 (2), 1170 (6), 1181 (6), 1202 (4), 1308 (4), 1371 (5$^1/_2$), 1425 (4$^1/_4$), 1486 (2), 1508 (7), 1586 (9), 1603 (10), 1645 (8b), 2821 (1$^1/_2$ b), 2869 (1$^1/_2$), 2930 (1), 2961 (1), 3066 (1$^1/_2$), 3293 (2)-A, 3390 (1$^1/_2$)-X.

2. N-фенил-N'-O-толилформамидин $C_6H_5-NH-CH=N-C_6H_4CH_3$.

Спектры получены в растворах хлороформа и ацетона.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 410 (4), 450 (8), 514 (4b), 565 (3), 636 (2), 587 (2), 715 (2), 750 (4), 762 (3), 827 (3), 906 (2), 998 (10), 1025 (3), 1046 (3), 1102 (2), 1155 (4), 1179 (4), 1238 (1), 1272 (2), 1310 (4), 1358 (3), 1374 (4), 1425 (4), 1439 (4), 1482 (2), 1510 (5), 1578 (8), 1587 (10), 1600 (10), 1636 (6), 1647 (8), 2871 (3), 2966 (1$^1/_2$), 3075 (1), 3281 (1)-A, 3390 (1b)-X.

3. N-фенил-N′-*p*-толилформамидин C_6H_5— NH — CH = N — $C_6H_4CH_3$.

Спектры получены в растворах хлороформа и ацетона.

Δν см$^{-1}$: 271 (1), 413 (1), 551(1), 761 (2), 997 (9), 1154 (2), 1173 (2), 1236 (2), 1274 (2), 1308 (2), 1322 (2), 1362 (2), 1412 (2), 1488 (2), 1511 (4), 1585 (10), 1602 (10), 1613 (10), 1639 (8), 1649 (10), 2869 (1$^1/_2$), 2921 (1), 2962 (1), 3277 (1$^1/_2$)-A, 3380 (1b)-X.

4. NN′-дифенилацетамидин C_6H_5—NH — C (CH_3) = N — C_6H_5.

Бесцветные иглы с температурой плавления 131—132° С.

Спектры получены в растворах ацетона и хлороформа.

Δν см$^{-1}$: 410 (2), 458 (1$^1/_2$), 514 (1$^1/_2$), 559 (4), 785 (1$^1/_2$), 833 (1$^1/_2$), 867 (1), 888 (1), 999 (10), 1025 (2), 1062 (1), 1097 (2), 1109 (2), 1149 (4), 1172 (4), 1235 (4), 1289 (2), 1323 (4), 1372 (2), 1419 (3), 1435 (3), 1487 (3), 1586 (10), 1597 (10), 1645 (8b), 2868 (1$^1/_2$), 2962 (1$^1/_2$), 3337 (1)-A, 3386(1$^1/_2$)- X.

5. O-этил-NN′-дифенилизомочевина C_6H_5—NH—C (OC_2H_5)=N—C_6H_5.

Бесцветное глицериноподобное масло, перегоняющееся при давлении 25 мм рт. ст. при 205—206° С.

Спектр получен для чистой жидкости.

Δν см$^{-1}$: 227 (2), 405 (1), 525 (2), 609 (1), 820 (2), 1000 (6), 1020 (1), 1034 (1), 1066 (1), 1101 (1), 1149 (2), 1163 (2), 1205 (2), 1237 (2), 1292 (2), 1381 (2), 1438 (2), 1489 (2), 1585 (10), 1596 (10), 1632 (6), 1653 (8b), 2983 (1), 3003 (1), 3013 (1), 3070 (1), 3258 (1), 3290 (1).

6. NN′-дифенилбензамидин C_6H_5 — NH — C (C_6H_5) = N — C_6H_5.

Бесцветные иглы с температурой плавления 144° С.

Спектры получены в растворах ацетона и хлороформа.

Δν см$^{-1}$: 996 (7), 1021 (2), 1064 (1), 1097 (3), 1154 (2), 1171 (2), 1236 (2), 1273 (2), 1321 (2), 1349 (1), 1407 (1), 1434 (2), 1488 (3), 1584 (10), 1593 (10), 1630 (8b), 3048 (2), 2973 (2), 3262 (1)-A, 3387 (1$^1/_2$)-X.

7. N-метил - N-фенилбензамидин C_6H_5— NH — C (C_6H_5) = N — CH_3.

Бесцветные иглы с температурой плавления 133—134° С.

Спектры получены в растворах ацетона и хлороформа.

Δν см$^{-1}$: 407 (1), 496 (2), 524 (2), 583 (2), 730 (2), 935 (2), 994 (10), 1024 (2), 1064 (1), 1093 (3), 1127 (3), 1149 (3), 1167 (3), 1256 (2), 1312 (3), 1372 (3), 1408 (3), 1438 (3), 1478 (3), 1580 (8b), 1621 (5), 2923 (2), 2971 (2), 3247 (1)-A, 3390 (1b)-X.

8. O-этил - N-фенилизомочевина C_6H_5 — NH — C (OC_2H_5) = NH.

Бесцветное масло с температурой кипения 132—133° С при 12 мм рт. столба, n_D^{23} = 1,5573.

Спектры получены в жидком состоянии, а также в растворах: гексана (конц. 10 мол. %) и диоксана (конц. 10 мол. %).

Спектр жидкости. Δν см$^{-1}$: 406 (2), 453 (1), 505 (1), 539 (4), 584 (2), 615 (6), 665 (3), 713 (3), 756 (5), 827 (2), 872 (2), 896 (2), 931 (2), 995 (9), 1019 (3), 1047 (2), 1151 (5), 1164 (4), 1265 (8), 1304 (3), 1325 (3), 1372 (3), 1402 (3), 1441 (4), 1484 (4), 1572 (5), 1587 (10), 1628 (1$^1/_2$), 1648 (2$^1/_2$), 1674 (5b), 2892 (2), 2972 (2), 3060 (3), 3323 (2).

9. NN′-диэтилацетамидин C_2H_5— NH — C (CH_3) = N — C_2H_5.

Масло с температурой кипения 165—167° С.

Спектры получены в жидком состоянии, а также в растворах гексана (конц. 10 мол. %) и диоксана (конц. 10 мол. %).

Спектр жидкости: Δν см$^{-1}$: 695 (3), 834 (3), 879 (3), 926 (4), 995 (4), 1029 (2), 1063 (2), 1102 (5b), 1137 (3), 1160 (4), 1185 (3), 1304 (5), 1355 (3), 1453 (2), 1595 (2$^1/_2$), 1635 (4b), 1673 (2), 2982 (2), 3080 (3), 3170 (2), 3247 (2).

10. N-метил-NN′-дифенилформамидин C_6H_5— NCH_3— CH = N —C_6H_5.

Светложелтое масло с температурой кипения 219—220° С при 26 мм рт. столба. Спектры получены в жидком состоянии, а также в растворе ацетона.

Δν см$^{-1}$: 252 (2), 306 (2), 408 (2), 515 (2), 612 (2), 698 (2), 753 (2), 873 (2), 893 (2), 996 (9), 1018 (3), 1099 (1), 1117 (2), 1161 (4), 1205 (4), 1301 (2), 1342 (2), 1385 (5), 1406 (2), 1445 (4), 1488 (4b), 1587 (10b), 1623 (10).

11. N-этил-NN′-дифенилацетамидин $C_6H_5-NC_2H_5-C(CH_3)=N-C_6H_5$. Кристаллы с температурой плавления 41—42° С.

Спектры получены в растворах ацетона и хлороформа.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 413 (2), 460 (2), 508 (2), 566 (2), 579 (2), 699 (3), 716 (3), 894 (2), 923 (1), 997 (10), 1022 (2), 1094 (2), 1108 (2), 1154 (2), 1167 (3), 1304 (2), 1320 (2), 1377 (3), 1396 (3), 1435 (3), 1488 (3), 1588 (8), 1619 (10), 2943 (2), 2971 (2), 3070.

12. NN-диметил-N′-фенилбензамидин — $C_6H_5-N=C(C_6H_5)-N(CH_3)_2$. Бесцветные призмы с температурой плавления 73° С.

Спектры получены в растворах хлороформа и ацетона.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 460 (2), 494 (2), 522 (2), 593 (2), 790 (1), 829 (2), 896 (2), 961 (2), 995 (10), 1028 (3), 1050 (1), 1082 (2), 1107 (2), 1150 (2), 1164 (3), 1196 (3), 1287 (4), 1345 (3), 1385 (2), 1409 (2), 1439 (3), 1481 (2), 1569 (6), 1582 (10b), 1604 (6), 2875 (1), 3068 (2).

13. NNN′-трифенилацетамидин — $C_6H_5-NC_6H_5-C(CH_3)=N-C_6H_5$.

Спектры получены в растворах ацетона и хлороформа.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 522 (2), 550 (3), 564 (3), 651 (2), 715 (2), 802 (2), 831 (2), 900 (2), 999 (10), 1029 (3), 1152 (3) 1170 (3), 1193 (2), 1272 (2), 1296 (3), 1316 (3), 1344 (2), 1381 (2), 1399 (2), 1470 (2), 1491 (3), 1591 (10), 1633 (10), 2945 (2), 2975 (2), 3069 (2).

Обсуждение результатов

Частоты связи C = N в амидинах.

В табл. 1 выписаны частоты связи C = N в исследованных амидинах. В спектрах некоторых веществ, содержащих атом H при азоте, имеются две или три частоты в области, характерной для связи C = N. В спектрах амидинов, не имеющих атома H при азоте, во всех случаях наблюдается одна частота, характерная для связи C = N, причем несколько сниженная. Во всех случаях, за исключением NN′-диэтилацетамидина, частота связи C = N на спектрограмме представлена очень интенсивной линией. Высокая интенсивность в рассматриваемых случаях объясняется тем, что связь C = N сопряжена с фенильными кольцами. Там, где нет сопряжения (NN′-диэтилацетамидин), интенсивность частоты связи C = N понижена в 10—12 раз.

Значительное усиление интенсивности частоты при сопряжении кратных связей наблюдалось нами в спектрах азлактонов [2].

Найденные величины частот связи C = N, как видно, близки к значениям частот этой связи в других классах соединений.

Появление дублетов и триплетов в области частоты связи C = N у ряда амидинов может быть вызвано разными причинами, например наличием амино-иминной таутомерии, различными формами ассоциации молекул, наличием син- или антиформ и, наконец, наличием двух потенциальных ям для водорода.

Известно, что частоты связи C=C у цис- и транс-производных ряда этилена неодинаковы. Частоты связи C=C у транс-производных, как правило, выше, чем у цис-производных, на 5—25 см$^{-1}$. Подобно этому син-антиизомеры амидина должны отличаться значением частот.

Ассоциация амидинов

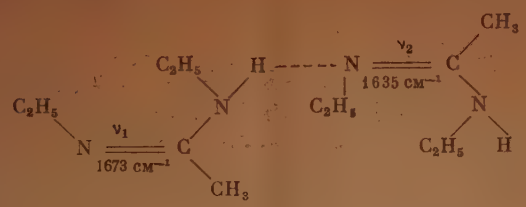
В некоторых амидинах, имеющих связь N — H, возможны два типа ассоциации, обусловленные водородной связью: димерная (кольцевая), и полимерная (цепочечная).

Так, например, NN′-диэтилацетамидин может иметь цепочечную и двойниковую ассоциации (I и II)

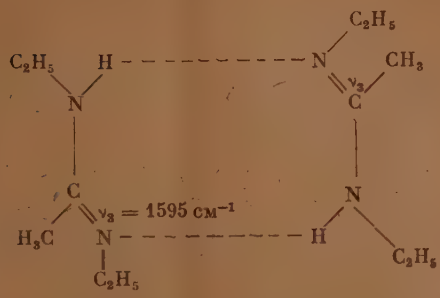
Таблица 1

Частоты C=N амидинов
(обозначения: b—широкая линия)

№ по пор.	Соединение	Частоты C=N см⁻¹	Характеристика частот
1	$C_6H_5-NH-C(CH_3)=N-C_6H_5$ . . .	1645 (8b)	Возможно две слившиеся узкие полоски равной интенсивности
2	$C_6H_5-NH-C(C_6H_5)=N-C_6H_5$ . . .	1630 (8b)	То же
3	$C_6H_5-NH-CH=N-C_6H_5$	1645 (8b)	»
4	$C_6H_5-NH-C(OC_2H_5)=N-C_6H_5$ . .	1653 (8b); 1632 (6)	Две линии: одна—широкая, другая узкая
5	$C_6H_5-NH-CH=N-C_6H_4CH_3$ (орто)	1647 (8); 1636 (6)	Две слившиеся линии: одна немного слабее другой
6	$C_6H_5-NH-CH=N-C_6H_4CH_3$ (пара)	1649 (10); 1639 (8)	То же
7	$C_6H_5-NH-C(OC_2H_5)=NH$		Три линии: первая—широкая, вторая—более слабая и узкая, третья—очень слабая
	а) Чистая жидкость	1674 (5b) 1648 ($2^1/_2$); 1628 ($^1/_2$)	
	б) Раствор в гексане (1 : 10) . .	1675 (4b); 1631 (3); 1648 (0)	Две линии: первая широкая, вторая узкая
	в) Раствор в диоксане (1 : 10) .	1672 (4); 1655 (2)	Две линии—обе узкие
8	$C_2H_5-NH-C(CH_3)=N-C_2H_5$ . . .		
	а) Чистая жидкость	1673 (2); 1635 (4); 1595 ($2^1/_2$)	Три линии: первая и третья узкие, вторая широкая
	б) Раствор в гексане (1 : 10) . .	1676 (2); 1630 (1b); 1592 (4)	То же
	в) Раствор в диоксане (1 : 10) .	1675 (4)	Одна линия
9	$C_6H_5-NH-C(C_6H_5)=N-CH_3$ . . .	1621 (5)	Одна линия сравнительно узкая
10	$C_6H_5-NCH_2-CH=N-C_6H_5$	1623 (10)	То же
11	$C_6H_5-NC_2H_5-C(CH_3)=N-C_6H_5$ . .	1619 (10)	»
12	$C_6H_5-NC_6H_5-C(CH_3)=N-C_6H_5$ . .	1633 (10)	
13	$C_6H_5-N=C(C_6H_5)-N(CH_3)_2$	1604 (6)	

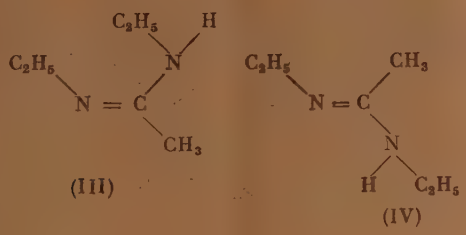


(I)



(II)

Как видно из схемы, каждая форма ассоциации связана с определенной геометрической конфигурацией. Для цепочечной структуры характерна конфигурация (III,) а для димерной кольцевой — (IV)



(III) (IV)

Связи C = N в этих ассоциатах неодинаковы.

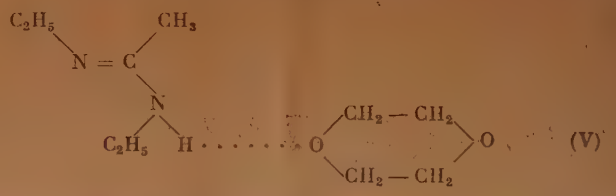
В цепочечных комплексах (1) имеются две различные связи C = N: одна, свободная от водородной связи на конце цепи (ν_1), и другая, участвующая в образовании водородной связи (ν_2). В димерных комплексах все C = N-связи (ν_3) участвуют в образовании водородной связи.

Возможно, что частота 1673 (2) см$^{-1}$, наблюдающаяся в NN′-диэтилацетамидине, характеризует группы C = N, не участвующие в водородной связи в полимерном комплексе. Более низкая частота 1635 (4b) см$^{-1}$ принадлежит C = N, участвующей в образовании водородной связи в полимерном комплексе.

Частота 1595 ($2^1/_2$) см$^{-1}$, вероятно, соответствует C = N-связи в димерном комплексе.

Такая интерпретация частот в чистом жидком амидине подтверждается наблюдаемым ходом изменения интенсивности соответствующих частот в растворе гексана и диоксана. В гексановом растворе интенсивность частоты 1595 см$^{-1}$ возрастает примерно в два раза, а интенсивность частот 1676 см$^{-1}$ и 1635 см$^{-1}$ соответственно падает. В растворе диоксана (10 мол. %) наблюдается лишь частота 1675 (4)см$^{-1}$ с заметной интенсивностью.

Известно, что гексан, особенно в слабых растворах, способствует двойниковой ассоциации. Диоксан, наоборот, разрушает комплексы и образует сам с амидином водородную связь N—H····O, в которой связь C = N не принимает участия (V)



(V)

Такое поведение диоксана наблюдается также в случае карбоновых кислот.

В случае О-этил-NN′-дифенилизомочевины положение иное. Спектроскопические и криоскопические данные показывают, что межмолекулярное взаимодействие через водородную связь у жирных и ароматических амидинов существенно различно.

Жирные амидины типа NN′-диэтилацетамидина ассоциированы сильно, а ароматические слабо.

Что касается О-этил-NN′-дифенилизомочевины, то физические свойства: большая вязкость, высокая температура кипения и данные раман-спектра (наличие сниженной частоты N — H, наличие двух частот C = N), определенно указывают на сильную ассоциацию.

О-этил NN′-дифенилизомочевину отличает от всех других ароматических амидинов Ar — NH — C (R) = N — Ar то, что она содержит эфирный кислород в виде группы OC_2H_5. В этом, повидимому, кроется причина ассоциации. Известно, что некоторые амины, не обнаруживающие способности к взаимной ассоциации, охотно ассоциируют с эфирами, образуя водородную связь типа N — H·····O.

Повидимому О-этил-NN′-дифенилизомочевина в значительной мере ассоциирована благодаря водородной связи между N — H и кислородом эфирной группы.

Ацетон способствует диссоциации полимерных молекул, поскольку он сам образует с ними водородную связь

Спектры амидина, полученные в растворах хлороформа и ацетона, отличаются лишь частотами в области N — H-связей.

Частоты N — H в тех случаях, когда растворителями являются ацетон и хлороформ, имеют малую интенсивность. Далее, опыт показывает, что частоты N — H в хлороформе больше, чем в ацетоне. Частота C = O ацетона в растворе амидина с ацетоном немного снижена до 1702—1704 $см^{-1}$. На спектрограмме наряду со сниженной частотой 1702—1704 $см^{-1}$ наблюдается основная более интенсивная частота C = O ацетона 1708—1710 $см^{-1}$. Происходит размытие линии C = O ацетона в сторону низких частот. Это указывает на наличие межмолекулярного взаимодействия между N — H-группой амидина и C = O ацетона. В замещенных амидинах: N-этил-NN′-дифенилацетамидине, NNN′-трифенилацетамидине, NN-диметил-N′-фенилбензамидине нет N — H-связи и поэтому невозможно межмолекулярное взаимодействие через водородную связь

Инфракрасные спектры амидинов и их ассоциация

Мы исследовали спектры поглощения трех амидинов в инфракрасной области. Кривые поглощения приведены на рис. 1, 2, 3, 4, 5.

Спектры получены для жидкого состояния и для растворов в гексане или четыреххлористом углероде.

NN′-диэтилацетамидин (рис. 1) и О-этил-N-фенилизомочевина (рис. 2) в жидком состоянии имеют в области частоты связи N — H сравнительно

широкую полосу с максимумом поглощения соответственно 3206 и 3230 см$^{-1}$. В слабых растворах гексана появляются новые полосы с максимумом поглощения 3500 и 3530 см$^{-1}$, при этом старые полосы сохраняются с некоторым смещением положения максимума поглощения.

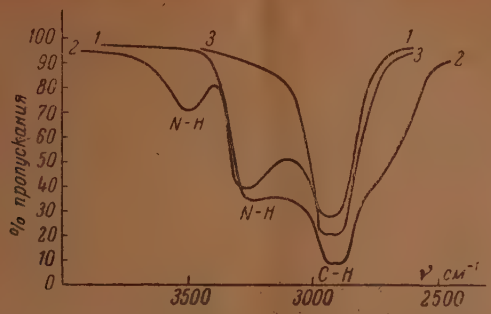


Рис. 1. *1* — $C_2H_5-NH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=N-C_2H_5$ (Ж), $\delta=0{,}02$ мм; *2* — то же + гексан (1 : 10), $\delta=0{,}2$ мм; *3* — гексан, $\delta=0{,}2$ мм

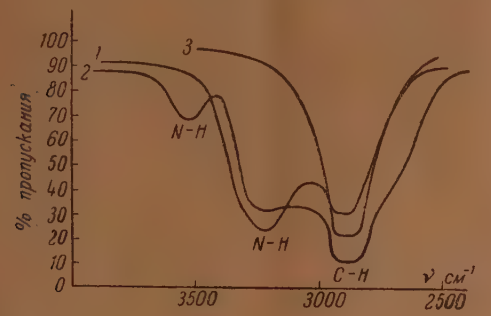


Рис. 2. *1* — $C_6H_5-NH-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}=NH$ (Ж), $\delta=0{,}02$ мм; *2* — то же + гексан (1 : 10), $\delta=0{,}2$ мм; *3* — гексан, $\delta=0{,}2$ мм

Эти полосы становятся более широкими, так что они перекрывают собой даже полосу C — H-связей с частотой 2830—2960 см$^{-1}$. NN′-дифенилацетамидин в слабом растворе CCl_4 (~3%) имеет также две полосы: 3340 и 3520 см$^{-1}$.

Мы полагаем, что полосы 3230—3260—3340 см$^{-1}$ характеризуют частоты N — H амидинов, ассоциированных в комплексе (димер и полимер) через водородную связь $\underset{|}{N}-H\cdots\underset{|}{N}$- и $N-H\cdots O$ (у O-этил-N-фенилизомочевины).

Высокие частоты 3500 и 3530 см$^{-1}$, которые найдены в слабых растворах гексана и четыреххлористого углерода, могут быть характеризованы как частоты N — H неассоциированных молекул амидина. Сопоставление кривых поглощения *1*, *2*, *3* показывает, что значительная доля молекул NN′-диэтилацетамидина и O-этил-N-фенилизомочевины ассоциирована даже в слабых растворах гексана. Склонность к ассоциации в значительно меньшей мере выражена у NN′-дифенилацетамидина.

Смещение полосы N — H у NN′-дифенилацетамидина (180 см$^{-1}$) меньше, чем у NN′-диэтилацетамидина (240 см$^{-1}$). Это согласуется с физическими свойствами NN′-диэтилацетамидина и O-этил-N-фенилизомочевины, которые являются весьма вязкими жидкостями с высокими температурами кипения.

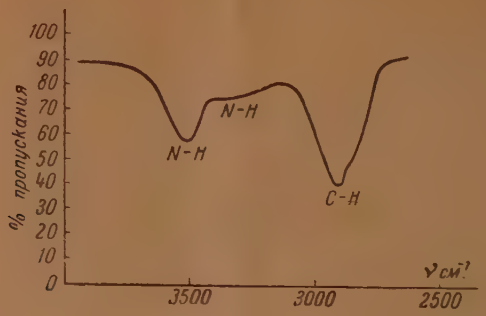


Рис. 3. $C_6H_5 - NH - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = N - C_6H_5 + CCl_4$ (~ 3 мол. %), δ = 0,2 мм

На рис. 4, 5 изображены инфракрасные спектры поглощения в области двойных связей для жидких NN′-диэтилацетамидина, O-этил-N-фенилизомочевины и их растворов в гексане.

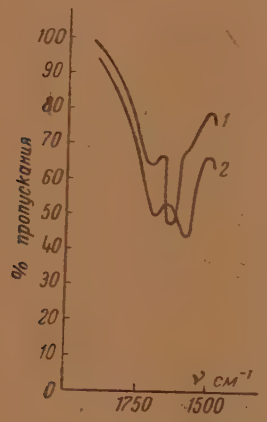


Рис. 4. 1 — $C_6H_5 - NH - \underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C} = NH$, δ = 0,02 мм; 2 — то же + гексан (1 : 10), δ = 0,2 мм

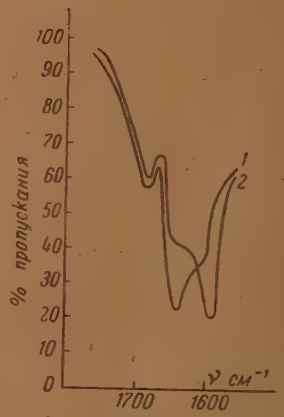


Рис. 5. 1 — $C_2H_5 - NH - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = N - C_2N_5$, δ = 0,02 мм; 2 — то же + гексан (1 : 10), δ = 0,2 мм

В табл. 2 дается сопоставление частот C = N для этих веществ, найденных в спектрах комбинационного рассеяния и в инфракрасных спектрах поглощения.

Число частот C = N у амидинов, определенных двумя методами, одинаково.

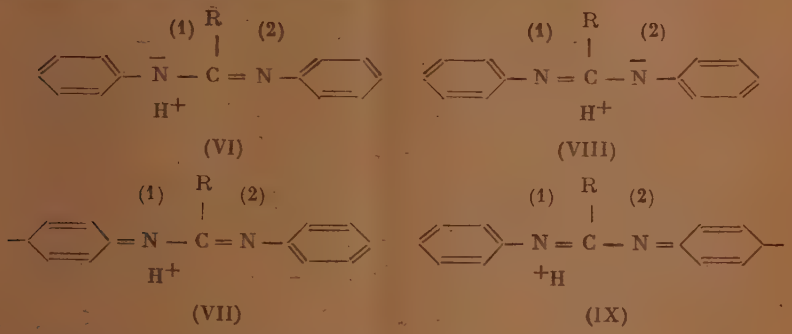
Таблица 2

Вещество	Жидкость		Раствор в гексане (1 : 10)	
	раман-спектр	инфракрасный	раман-спектр	инфракрасный
NN'-диэтилацетамидин	1673 (2) 1635 (4b) 1595 ($2^1/_2$)	1685 (слабая) 1640 (сильная) 1610 (средняя)	1672 (2) 1630 (1b) 1592 (4)	1685 (слабая) 1640 (средняя) 1595 (сильная)
О-этил-N-фенилизомочевина	1674 (5b) 1648 ($2^1/_2$) 1628 ($^1/_2$)	1680 (средняя) 1655 (сильная) 1625 (слабая)	1675 (4b) 1648 (0) 1631 (3)	1675 (средняя) — 1635 (сильная)

Амино-иминная водородная связь

Инфракрасные спектры поглощения аминов (анилин, пиррол и др.) показывают, что частота N — H в жидких аминах лишь незначительно (~3,5%) смещена по сравнению с газом [3]. Это объясняется слабостью водородной связи между двумя аминами. Наши спектроскопические данные и криоскопические измерения Гунтер и Марриотта [4] показывают, что жирные амидины (NN'-диэтилацетамидин, глиоксалин, лизидин) сильно ассоциированы. Сильная ассоциация этих амидинов, повидимому, объясняется образованием прочной амино-иминной водородной связи N—H·····N = |

Свойства аминного и иминного азота неодинаковы. Иминный азот является более основным, чем аминный [5]. Повидимому, амино-иминная водородная связь является прочной. Далее, наши спектроскопические исследования, а также криоскопические данные (Гунтер и Марриотта) показывают, что ароматические амидины (NN'-дифенилацетамидин, 2, 4, 5-трифенилглиоксалин и др.) ассоциированы значительно слабее, чем жирные. Это, повидимому, связано с тем, что у ароматических амидинов в значительной мере сглажена разница между аминным и иминным азотом, что видно из следующих резонансных структур (VI)—(IX):



В жирных амидинах этого нет.

Другой причиной, объясняющей слабую ассоциацию ароматических амидинов по сравнению с жирными, является увеличение стерических препятствий в молекулах амидина, содержащих бензольные кольца.

Амино-иминная таутомерия

В молекуле О-этил-N-фенилизомочевины наблюдаются частоты 1674(5b) и 1648 (2,5) см$^{-1}$. Опытные данные для ряда соединений показывают, что если связь C = N сопряжена с фенильным кольцом, то частота лежит

около 1650 см$^{-1}$, а при наличии двух фенильных колец частота доходит до 1630 см$^{-1}$. В случае алифатической группы в соединениях R — CH = N — R частота имеет значение 1665—1675 см$^{-1}$.

Таким образом, на основании данных спектра можно предположить, что в случае О-этил-N-фенилизомочевины имеет место амино-иминная таутомерия

$$\underset{\text{(A)}}{C_6H_5 - NH - \underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C} = NH} \rightleftarrows \underset{\text{(B)}}{C_6H_5 - N = \underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C} - NH_2},$$

причем частота 1674 см$^{-1}$ относится к форме А, а частота 1648 см$^{-1}$—к форме В. Отметим, что очень близкая частота 1653 см$^{-1}$ имеется также в $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(OC_2H_5) = N - C_6H_5$.

В гексановом и диоксановом растворах также наблюдаются две частоты с разными интенсивностями, что указывает на то, что отношение концентрации таутомерных форм меняется с растворителями.

Выводы

1. Исследованы спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры 13 амидинов.

Частота C = N является характеристической. Она колеблется от 1604 до 1676 см$^{-1}$.

2. Амидины ассоциированы благодаря водородной связи. Повидимому, ассоциация бывает либо цепочечной, либо кольцевой.

3. Водородная связь N — H с иминным азотом, повидимому, сильнее выражена, чем с аминным.

4. Жирные амидины типа NN′-диэтилацетамидина ассоциированы сильно, а ароматические типа NN′-дифенилацетамидина слабо.

5. Наличие разных частот C = N-связи у О-этил-N-фенилизомочевины может быть объяснено амино-иминной таутомерией.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
16.VI. 1948г.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kirrmann et P. Laurent, Bull. Soc. Chim., **6**, 1657, 1939; Bonino и др., Z. phys. Chem., **22**, 169, 1993; Kohlrausch и др., Z. phys. Chem., **38**, 72, 1938.
2. Д. Шигорин и Я. Сыркин, Изв. АН СССР, серия химич., **1**, 60, 1946.
3. Gordy, J. Chem., Phys., **7**, 166, 1939; Buswell, Rodebusch, Roy, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2444, 1938; **61**, 3253, 1939.
4. Hunter a. Marriott, J. Chem. Soc., 777—86, 1941.
5. Д. Шигорин, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1945.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Р. Е. Черницкая

Относительное постоянство частоты валентного колебания C = O-связи в соединениях с различным строением углеводородного радикала, с одной стороны, и особая чувствительность C = O-связи к взаимодействию с полярными группами (галоиды, OH, NH_2 и т. д.)— с другой, дают возможность в случае α-галоидозамещенных кислот относить наблюдаемые изменения характеристических частот C = O-связи к изменению кратности самой связи.

Как было показано в нашей работе по спектрам рассеяния α-замещенных эфиров карбоновых кислот [1], повышенное значение карбонильной частоты в галоидозамещенных эфирах в значительной мере связано с увеличением кратности C = O-связи вследствие подавления структур с отрицательно заряженным кислородом.

В настоящей работе нами сделана попытка выяснения причины различия C = O-частот в кислотах и их галоидозамещенных. Как известно, получение достаточно надежных спектров рассеяния жирных кислот является нелегкой задачей вследствие малой интенсивности и значительной размытости полос групп C = O, что связано, в основном, с сильным межмолекулярным взаимодействием полярных групп кислоты. К этому добавляется сравнительно малая фотохимическая устойчивость галоидозамещенных кислот. Средняя ошибка в определении частот достигала 3—5 $см^{-1}$, а в особо неблагоприятных случаях ошибка была равна 8 $см^{-1}$. Так как изменения частот в молекулах типа $XCOY$ под влиянием различных заместителей колеблются в пределах от 60 до 70 $см^{-1}$, мы имели возможность с достаточной степенью достоверности оценивать ход изменений частоты.

Все спектры были получены на трехпризменном спектрографе со стеклянной оптикой. Линейная дисперсия — 37 Å/мм в области 4355—4900 Å. Всего получены спектры 13 галоидозамещенных кислот, причем спектры восьми соединений получены впервые.

В табл. 1 приведены данные для частот C=O и C—галоид для всех исследованных кислот. Кислоты снимались или в состоянии жидкости, или в растворах как полярных, так и неполярных растворителей. Выбор растворителя диктовался необходимостью получения более отчетливого спектра, а также стремлением достичь наибольшей концентрации*. Концентрация кислоты во всех случаях составляла 10% мол. Как известно, для кислот жирного ряда частота наиболее сильной линии C = O-группы имеет значение 1640—1650 $см^{-1}$. Наряду с этой частотой наблюдается слабая линия в области 1710—1720 $см^{-1}$. При растворении кислоты в полярных растворителях, а также при повышении температуры наблюдается, как правило, ослабление и нередко исчезновение частоты 1640—1650 $см^{-1}$ и увеличение интенсивности полосы 1710—1720 $см^{-1}$. Эти факты дали осно-

* Сравнение наших данных с данными Кольрауша показало, что различие спектров, получаемых для расплава кислоты и для раствора этой же кислоты в инертном растворителе, не превышают возможной ошибки опыта. Так, для α-бромизовалериановой кислоты (в плаве) Кольрауш получил значение C = O-частот 1656 (1/2b), 1735 (2); наши данные для той же кислоты в растворе CCl_4 1656 (1), 1734 (2).

Таблица 1

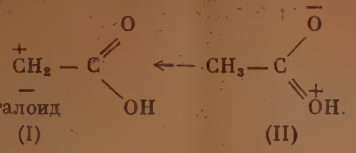
Вещества	Бромуксусная кислота в диоксане	Йодуксусная кислота в водном растворе	Трибромуксусная кислота в бензоле	α-хлорпропионовая кислота в жидком состоянии	α-бромпропионовая кислота в жидком состоянии	β-бромпропионовая кислота в CCl_4	β-хлорпропионовая кислота в C_4H_9OH	β-иодпропионовая кислота в C_4H_9OH	α-бромизомасляная кислота в CCl_4	α—β-дибромизомасляная кислота в бензоле	β-хлормасляная кислота в жидком состоянии	α-бромизовалериановая кислота в гексане
$\Delta\nu$ C — галоид	538 (2) 624 (1)	511 (2)						512 (1)				
$\Delta\nu$ C = O	1732 (2)	1587 (2)	1740 (2)	670 (1) 718 (1) 1580 (2) 1690 (0) 1735 (2)	568 (2) 636 (1) 1599 (2) 1640 (00) 1741 (2)	589 (1) 669 (1) 1571 (1) 1784 (1)	588 (1) 1553 (0) 1580 (0) 1734 (1)	1760 (1)	599 (1) 640 (1) 1593 (0) 1654 (00) 1734 (1)	676 (1) 1738 (1)	632 (2) 1663 (2)	598 (3) 638 (2) 1653 (1) 1766 (1)

вание ряду авторов утверждать, что более низкая частота относится к димерной форме кислоты, а более высокая — к мономеру. Как видно из табл. 1, в спектрах галоидозамещенных кислот наблюдаются особенности по сравнению со спектрами незамещенных кислот. Эти особенности в основном можно свести к следующим. Во-первых, во всех исследуемых кислотах (за исключением β-хлормасляной) полностью отсутствует либо имеет малую интенсивность частота C = O, относимая к димерной форме кислоты. Во-вторых, карбонильная частота, обычно относимая к мономеру кислоты, повышена и имеет большую, по сравнению с незамещенной кислотой, интенсивность*. В-третьих, частота C—галоид расщеплена на две частоты, при этом одна из расщепленных частот достигает в отдельных случаях ширины 10—15 $см^{-1}$. Наконец, как видно из спектров, приведенных в конце работы, наблюдается широкая (80—100 $см^{-1}$) полоса примерно такой интенсивности, как и карбонильная частота с максимумом в области 1820—1840 $см^{-1}$.

Повышение карбонильной частоты объясняется, как нам кажется, двумя обстоятельствами; во-первых, подавлением одной из резонансных структур с отрицательным зарядом на кислороде и увеличением кратности C = O-связи (резонансная структу-

* Отметим, что наблюдаемое при этом отличие данных, полученных методом комбинационного рассеяния, от криоскопических может быть объяснено тем, что при соотношении интенсивностей полос, относимых к димеру и мономеру, равном 1 : 2,5 даже при незначительном увеличении числа мономеров в кислоте мы наблюдаем значительное увеличение интенсивности, относимой к мономеру полосы C = O.

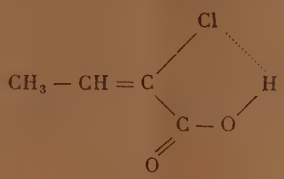
ра 1). Под влиянием электроотрицательного галоида уменьшается вес структуры (II)



По этой причине у хлоруксусных кислот мы наблюдаем последовательное повышение карбонильной частоты; у монохлоруксусной — до 1721 см$^{-1}$, у дихлоруксусной — до 1751 см$^{-1}$, у трихлоруксусной — 1764 см$^{-1}$; с увеличением числа атомов хлора уменьшается роль структуры (II) и частота C = O соответственно повышается. У бромуксусных кислот роль структуры (I) несколько уменьшена и поэтому частота C=O повышается не так сильно, как в случаях с хлором, а именно, трибромуксусная кислота имеет частоту C = O 1740 см$^{-1}$ вместо 1764 см$^{-1}$ для трихлоруксусной кислоты.

Во-вторых, наблюдаемое нами повышение карбонильной частоты можно объяснить образованием в молекуле кислоты внутримолекулярной водородной связи H... галоид, которая приводит к ослаблению взаимодействия полярных групп соседних молекул кислоты *.

Нами было рассчитано возможное расстояние H — Cl для молекулы α-хлоркротоновой кислоты; найдено расстояние, равное 2,07 Å, вполне соответствующее образованию водородной связи



Конфигурация молекулы принята нами плоская; мы исходили из следующих величин межатомных расстояний:

$$C - C = 1{,}54\ Å,$$

$$C - O = 1{,}38\ Å,$$

$$O - H = 0{,}97\ Å,$$

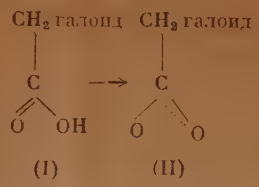
$$C - Cl = 1{,}83\ Å.$$

Для α-бромизомасляной кислоты соответствующий расчет для плоской конфигурации дает величину расстояния H... Br = 1,84 Å.

Как видно из табл. 1, наряду с повышенной частотой карбонильной группы наблюдаются частоты в области 1550—1590 см$^{-1}$.

Константы диссоциации Cl, Br и J-замещенных уксусной кислоты больше константы диссоциации уксусной кислоты в 86, 80 и 42 раза, соответственно. Таким образом, замещая на галоид водород в метильной группе кислоты, мы тем самым повышаем способность протона к отщеплению, что приводит к повышенной делокализации электрона. Нетрудно видеть, что при этом происходит сближение модели, принятой для молекулы типа $XCOY$ с неравноценными группами X, Y, где X — CH_2 — галоид а Y —OH, с моделью, принятой для соли, где X — попрежнему CH_2 — галоид, а C связан с двумя кислородами

* Подобную водородную связь наблюдал Т. Н. Батуев в ортохлорфеноле [2].



Частота 1580 см$^{-1}$ согласно этой схеме соответствует антисимметричному колебанию молекулы (II). Представляет интерес отнесение частоты 1820—1840 см$^{-1}$. В большинстве полученных нами спектров эта частота, как уже указывалось, имеет вид широкой полосы. Нам представляется более вероятным объяснением отнесение этой частоты к комбинационной частоте.

Что касается частоты колебания С—галоид в исследуемых кислотах, то эта частота в большинстве случаев расщеплена, что связано, повидимому, с наличием в молекуле кислоты поворотных изомеров. Сравнительно малая интенсивность обеих частот, относящихся к колебанию С—галоид связи, не дает возможности с достаточной степенью достоверности провести отнесение обеих расщепленных частот. Можно предполагать, что меньшая из обеих частот принадлежит наиболее устойчивому изомеру с внутримолекулярной водородной связью.

С целью более полного изучения состояния карбонильной группы в замещенных кислотах был снят спектр натриевой соли β-бромпропионовой кислоты. При этом для карбонильной частоты получены были значения 1428 (3); 1596 (1); 1645 (3). Если отнести частоту 1596 (1), как уже было указано, к антисимметричному колебанию иона $C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$, то остается необъяснимой частота 1645 (3). Присутствие этой частоты в водных растворах солей и в кристаллах солей подтверждают исследования ряда авторов (Эдзал, Пейшез, Кольрауш и др.) [3, 4, 5]. Более подробные исследования спектра, сопоставление его со спектром чистой воды показало, что частота 1650 см$^{-1}$ есть не что иное, как частота воды, присущая ее мономерной молекуле.

Нами были сопоставлены спектры комбинационного рассеяния галоидо-замещенной кислоты с соответствующей незамещенной (табл. 2).

Таблица 2

Пропионовая кислота CH_3CH_2COOH	α-хлорпропионовая кислота $CH_3CH_2ClCOOH$	Пропионовая кислота CH_3CH_2COOH	α-хлорпропионовая кислота $CH_3CH_2ClCOOH$
372 (1)	231 (1)	1071 (2)	1084 (2)
480 (1)	348 (1)		1190 (1)
	456 (0)	1225 (1)	1237 (1)
601 (2)	510 (1)	1417 (5)	
	592 (2)	1456 (5)	1448 (4)
	670 (1)		1580 (1)
841 (5)	718 (1)	1667 (4)	1690 (0)
980 (2)	830 (1)		1735 (2)
	954 (2)	2889 (4)	2869 (4)
		2943 (6)	2931 (5)
		2974 (4)	2977 (3)

Как видно из табл. 2, в спектре замещенной кислоты наблюдается снижение частот, относимых к С — С (841 см$^{-1}$, 980 см$^{-1}$), что, повидимому, связано с введением большей массы. Частота 1417 см$^{-1}$, связанная с колебанием группы CH_2, исчезает в спектре замещенной кислоты.

К сожалению, мы не имеем до сих пор упрощенных формул для расчета колебаний несимметричных молекул типа $XCOY$. Существующие в литературе способы отнесения частот и выбор их основаны на расчете колебаний для симметричной модели молекулы типа COX_2. Однако если определение

характера и числа колебаний, взятых из расчета применительно к данной модели с известным приближением, можно применить к уксусной кислоте, то для высших гомологов, а тем более для их галоидозамещенных, эти расчеты вряд ли могут иметь какое-либо применение для полученных нами спектров.

Спектр рассеяния α-хлоркротоновой кислоты снимался в ряде растворителей; полученные при этом значения частот C = C- и C = O-связей приведены в табл. 3.

Таблица 3

CCl_4	Бензол	Гексан *	Этиловый спирт	Пиридин	Ацетонитрил **	Диоксан *
283 (1)	291 (1)		291 (1)			
			311 (2)			
			420 (2)			
551 (1)						
619 (2)			601 (2)	656 (3)		
718 (0)	710 (1)		713 (1)			
			884 (3)			
1045 (1)			1052 (1)	1012 (1)		
1169 (2)						
1242 (1)	1267 (0)		1283 (2)	1261 (1)		
	1594 (0)		1399 (1)	1330 (1)		
1432 (1)	1445 (2)		1453 (3)			
1635 (4)	1639 (5)	1634 (3)	1634 (4)	1636 (5)	1640 (1)	1634 (3)
1734 (0)	1724 (0)	1731 (3)	1710 (3)	1715 (0)		1735 (1)
1815 (0)		1817 (1)		1830 (1)		

* Измерялись только частоты CO.
** Спектр в ацетонитриле крайне неотчетлив.

Как видно из табл. 3, частоты этиленовой связи C = C сохраняют почти постоянное значение во всех растворителях. Частота C = O колеблется от 1710 до 1735 $см^{-1}$. Постоянство значения этиленовой связи было бы непонятным, если принять, как это делает Эдзал, что в карбоновых ненасыщенных кислотах имеется наложение карбонильной частоты на этиленовую. Особенно необъяснимым кажется это предположение Эдзала, если учесть, что во всех взятых нами растворителях, полярных и бездипольных, значение этиленовой частоты остается постоянным и по интенсивности и по ширине линии.

Таким образом, остается предположить, что в α-хлоркротоновой кислоте мы имеем две раздельно существующие и различающиеся по значению величины: C = C-связи — 1635 $см^{-1}$ и C = O-связи — 1715—1730 $см^{-1}$.

В α-хлоркротоновой кислоте, как мы уже видели, существуют особо благоприятные условия для образования внутримолекулярной водородной связи, которая приводит к усилению полосы C = O-связи, относимой к мономерной форме молекулы. В инертном растворителе эта внутримолекулярная водородная связь и определяет повышенное значение карбонильной частоты; в полярном растворителе к этому присоединяется еще эффект самого растворителя. Что касается значения частоты C = O-связи, то она несколько снижена по сравнению с галоидозамещенными насыщенными кислотами вследствие сопряжения этой частоты с частотой этиленовой связи. Однако на эффект сопряжения, снижающий значение частоты C = O-связи, с другой стороны действует эффект подавления структуры с отрицательным кислородом, что приводит, как уже было указано, к повышенному значению карбонильной частоты.

Экспериментальные данные

Ниже приведены измеренные нами спектры.

1. Бромуксусная кислота $CH_2BrCOOH$ (Кальбаум) снималась в растворе диоксана; т. пл. 49,3°.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 366 (1); 538 (1); 598 (1); 624 (1); 644 (1); 708 (1); 1732 (2); 1840 (2); 1914 (1).

2. Иодуксусная кислота CH_2COOH (Френкель-Ландау).

Дважды перекристаллизована из воды и из раствора гексана; т. пл.—81,5° (Литературная 83°).

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 380 (1); 511 (2); 696 (1); 888 (1); 1029 (1); 1105 (1); 1244 (1); 1347 (1); 1547 (1); 1828 (1); 1963 (1); 2104 (1); 2248 (1); 2339 (1).

3. Трибромуксусная кислота CBr_3COOH (Кальбаум).

Перекристаллизована из спирта; т. пл.— 130,5° (литературная 131 — 135°).Снята в растворе бензола.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 242 (1); 333 (1); 395 (1); 520 (3); 553 (1); 610 (1); 702 (1), 797 (1); 1740 (2); 1822 (2); 2026 (1); 2100 (1).

4. α-хлорпропионовая кислота $CH_3CH_2ClCOOH$ (Кальбаум). Жидкость очищалась перегонкой в вакууме; т. кип. при 12 мм — 83,5— 84,5°.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 231 (1); 348 (1); 456 (0); 510 (1); 592 (2); 670 (1); 718 (1); 830 (1); 944 (2); 995 (2); 1084 (2); 1190 (1); 1237 (1); 1448 (4); 1580 (1); 1690 (1); 1735 (2); 2083 (1); 2234 (1); 2354 (1); 2497 (1).

5. α-бромпропионовая кислота $CH_3CH_2BrCOOH$(Кальбаум). Жидкость, перегнана в вакууме; т. кип. при 10 мм — 95—96°.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 265 (1); 337 (1); 464 (1); 548 (2); 636 (1 шир.); 771 (1); 860 (1); 983 (4); 1021 (1); 1104 (1); 1396 (1); 1445 (1); 1445 (1); 1599 (1); 1640 (00); 1741 (2); 1809 (4); 1969 (1); 2091 (1); 2224 (1); 2361 (1); 2493 (1).

6. β-бромпропионовая кислота CH_2BrCH_2COOH (Кальбаум). Очищена двукратной перекристаллизацией из бензола, т. пл.—62° (литературная 62,5).

Снималась в растворе CCl_4.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 262 (1); 296 (1); 589 (1); 669 (1); 696 (1); 816 (1); 835 (1) 954 (1); 1028 (2); 1105 (0); 1242 (1); 1571 (1); 1554; (1)1734 (1); 1825 (2);

7. β-хлорпропионовая кислота CH_2ClCH_2COOH (Кодок). Перекристаллизована многократно из лигроина. Снималась в растворе спирта. Спектр не отчетлив.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 271 (1); 299 (1); 504 (1); 541 (1); 588 (1); 958 (1); 1006 (1); 1060 (1); 1453 (2); 1553 (0); 1580 (0); 1734 (1); 1840 (2); 1968 (1); 2075 (1); 2217 (1).

8. β-иодпропионовая кислота $CH_2J — CH_2 — COOH$ (Шеринг—Кальбаум). Дважды перекристаллизована из воды; т. пл.—82,5° (литературная 82°). Снят в растворе спирта.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 251 (1); 294 (1); 512 (1); 714 (1); 792 (2); 1079 (1); 1103 (1) 1283 (1); 1325 (1); 1446 (5); 1760 (1); 1832 (1); 1997 (1); 2257 (2); 2354 (2); 2483 (1).

9. α-бромизомасляная кислота $(CH_3)_2CBrCOOH$ (Кальбаум). Перекристаллизована из лигроина; т. пл.—46°. Снималась в растворе CCl_4.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 599 (1); 640 (1); 694 (1) 870 (2); 1178 (1); 1230 (1); 1379 (1); 1443 (1); 1593 (0); 1654 (00); 1734 (1); 1826 (1); 1967 (1); 2092 (1); 2260 (1); 2489 (1).

10. α-β-диброммасляная кислота $CH_3CHBrCHBrCOOH$ (Кальбаум). Т.пл.—86° (литературная 86°).Снималась в присутствии следов нитробензола, прибавленного для гашения флюоресценции. Снята в растворе бензола.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 561 (1); 676 (1); 720 (1); 781(1); 793(1); 1226 (0); 1738 (1); 1806 (3).

11. β-хлормасляная кислота $CH_3CHClCH_2COOH$ (Кальбаум). Жидкость фракционирована в вакууме при 13 мм давления, взята фракция в пределах 108—109°. Взятая фракция вторично перегнана в вакууме.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 266 (1); 291 (1); 339 (1); 407 (3); 464 (1); 540 (1); 635 (2); 898 (1); 988 (3); 1023 (1); 1094 (1); 1183 (1); 1279 (1); 1301 (1); 1450 (1); 1663 (2); 1827 (2); 1929 (1); 2041 (1); 2349 (1); 2491 (1).

12. α-бромизовалериановая кислота $(CH_3)_2CH_2CHBrCOOH$ (Кальбаум). Очищена перекристаллизацией из петролейного эфира; т. пл.—44° (литературная 44°). Снималась в растворе гексана.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 476 (1); 504 (1); 528 (1); 598 (3); 632 (2); 756 (3); 947 (1); 995 (1); 1147 (1); 1653 (1); 1766 (1); 1821 (1); 2111 (1); 2224 (1); 2371 (1); 2432 (2); 2494 (1).

13. α-хлоркротоновая кислота $CH_3—CH = CCl — COOH$ (Кальбаум). Очищалась сублимацией; т. пл.—98,5° (литературная 99,2°). Снималась в растворе CCl_4.

$\Delta\nu$ см$^{-1}$: 283 (1); 551 (1); 619 (3); 718 (3); 988 (5); 1045 (1); 1109 (3); 1242 (3); 1635 (4); 1735 (1); 1820 (1); 1880 (2); 2242 (1); 2354 (2); 2441 (1); 2491 (3).

Автор приносит глубокую благодарность Я. К. Сыркину за ценные советы и интерес в работе.

Выводы

1. Получены спектры комбинационного рассеяния 13 галоидозамещенных кислот жирного ряда. Из них спектры восьми соединений получены впервые. Показано, что во всех измеренных галоидозамещенных кислотах наблюдается повышенное по сравнению с незамещенной кислотой значение интенсивности карбонильной частоты 1717—1750 см$^{-1}$, что объясняется, во-первых, подавлением одной из резонансных структур кислоты с отрицательным кислородом и, во-вторых, образованием внутримолекулярной водородной связи H — галоид препятствующей взаимодействию C=O-групп кислоты друг с другом.

2. Во всех измеренных спектрах найдена полоса с максимумом в области 1820—1840 см$^{-1}$, представляющая собой комбинационную частоту, образующуюся в результате взаимодействия отдельных связей друг с другом.

3. Показано, что линия C — галоид расщеплена в этих кислотах, что свидетельствует о наличии поворотной изомерии в этих молекулах.

4. Показано, что линия 1642 см$^{-1}$, найденная в водном растворе натриевой соли β-бромпропионовой кислоты, есть линия колебания водородных атомов воды.

5. Показано, что в спектре α-хлоркротоновой кислоты отсутствует наложение частоты карбонильной связи на частоту этиленовой, как это предполагал Эдзал для ненасыщенных кислот жирного ряда. Значение C = C-связи остается постоянным в пределах 1634—1636 см$^{-1}$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
22.VI. 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Е. Черницкая и Я. К. Сыркин, ДАН, **50**, 6, 1947.
2. М. Батуев, ДАН **40**, 7, 1943.
3. John T. Edsall, J. Chem. Phys., **5**, 508, 1937.
4. I. Peyches, Compt. rend., **199**, 1121, 1934.
5. K. W. F. Kolhrausch. Ramanspektren.

К ТЕОРИИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ПРОТЕКАНИЯ ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

II. ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

И. Е. Сальников

Методами нелинейной теории колебаний исследованы уравнения дискретной модели гомогенной химической системы, в которой протекают две последовательные экзотермические реакции, энергия активации и тепловой эффект второй из которых превышают соответствующие величины для первой. При некоторых упрощающих предположениях для трех случаев, различающихся механизмом 1-й реакции, проведено качественное исследование поведения фазовых траекторий в выделенной части фазовой плоскости. Среди областей, на которые разбивается пространство коэффициентов, указаны области, соответствующие существованию устойчивых предельных циклов. Тем самым показана возможность так называемых термокинетических автоколебаний — незатухающих колебаний концентрации и температуры.

1. Введение

Прошло уже более 100 лет с тех пор, как было впервые обнаружено [1], что гомогенная химическая реакция может протекать колебательным образом без какого бы то ни было внешнего периодического воздействия. С тех пор было опубликовано много наблюдений такого рода, и в настоящее время нам известно около 15 типов гомогенных периодических реакций *. Один из них — холоднопламенное окисление высших углеводородов — до самого последнего времени продолжает привлекать внимание исследователей.

Естественно, что уже давно предпринимались попытки создания математической теории гомогенных периодических реакций, базирующейся на основных законах химической кинетики.

Первая приемлемая схема затухающих химических колебаний (т. е. колебаний, приводящих к установлению квазистационарного состояния **),

---

* Реакции в жидкой фазе.

Взаимодействие муравьиной и серной кислот в присутствии азотной, Морган [2]. Окисление ацетальдегида перекисью водорода, Райнер [3].

Фотохимические реакции

Взаимодействие брома с четыреххлористым углеродом, Мозер [4]. Взаимодействие хлора с четыреххлористым углеродом, Плотников [5—8].

Окислительные реакции в газовой фазе

Окисление паров фосфора, Мунк аф Розеншольд [1], Жубер [9—11], Центнершвер [12], Шарфф [13], Рэлей [14, 15], Уорэн [16], Йер [17], Джилкрайст [18]. Окисление паров фосфористого ангидрида, Тори и Таттон [19], Шарфф [13], Эмелеус [20]. Окисление паров сернистого фосфора, Шарфф [13]. Окисление фосфористого водорода в присутствии ингибиторов, Эмелеус [20]. Окисление сероводорода, Томпсон и Келлэнд [21, 22]. Окисление водорода, Токарев и Некрасов [23], Карстенс [24], Тальрозе [25].

Холоднопламенное окисление паров высших углеводородов и родственных им органических соединений

Окисление пропана, Манро [26], Ньюитт и Торнес [27], Пищик [28], Дэй и Пиз [29]. Окисление пентана, Айвазов и Нейман [30]. Окисление гептана, Бетти и Эдгар [31]. Окисление метилового эфира, Ермакова, Ермолова и Нейман [32]. Окисление этилового эфира, Ермакова [33, 34]. Окисление ацетальдегида, Айвазов, Кейер и Нейман [35]. Окисление смесей углеводородов, Франк-Каменецкий и Герварт [36, 37], Тихомирова [38].

** Если, следуя методу Боденштейна—Семенова [41, 42], разбить все величины, характеризующие протекание реакции, на медленно меняющиеся и быстро меняющиеся—(«боденштейновские» по терминологии Франк-Каменецкого [43]) и найти

насколько нам известно, была предложена А. Лотка в 1910 г. [39, 40]. Повидимому, создание таких схем не представляет особых трудностей. Нетрудно сформулировать и общие условия, которым должны удовлетворять коэффициенты кинетических уравнений, чтобы описываемая ими зависимость от времени концентраций (или других величин, характеризующих состояние химической системы) имела осциллирующий характер в окрестности квазистационарного состояния. Это недавно было сделано Франк-Каменецким [44].

Как и в первом нашем сообщении [45], нас будет здесь интересовать построение моделей незатухающих химических колебаний; примером таких колебаний может служить протекание некоторых реакций при непрерывном восполнении исходного продукта [24, 25, 36, 37]. Именно при таком характере колебаний механизм временнбй периодичности в химической системе выступает перед нами в наиболее ясном виде, и картина явления не смазывается какими-либо побочными факторами, не имеющими непосредственного отношения к кинетике процесса, например израсходованием исходного продукта.

Первая модель незатухающих химических колебаний была также предложена Лотка [46] и впоследствии применена Франк-Каменецким [47, 48] для объяснения устойчивых пульсаций холодного пламени высших углеводородов. Недостатком этой модели, как уже указывалось в нашей работе совместной с Франк-Каменецким [45], является то, что она представляет собой консервативную систему (см., например, [49]), обладающую континуумом периодических движений вокруг состояния равновесия типа центра. Сколь угодно малое изменение уравнений модели Лотка приводит, вообще говоря, к качественному изменению поведения системы, в частности к исчезновению всех периодических движений.

Экспериментально наблюдавшиеся устойчивые периодические реакции в гомогенной системе могут быть только автоколебаниями — периодическими движениями, самопроизвольно устанавливающимися из определенной области начальных условий и длящимися сколь угодно долго, если неизменны внешние условия, с «амплитудой» * и периодом, зависящими от параметров системы, а не от начальных условий.

Таким образом, для того чтобы объяснить механизм незатухающих химических колебаний, надо построить автоколебательную модель гомогенных периодических реакций. При этом вполне адэкватной тем задачам, которые должна разрешить автоколебательная модель, будет дискретная идеализация химической системы, т. е. такое описание явлений, при котором мы будем характеризовать всю реагирующую смесь в целом одним значением каждой из величин, определяющих состояние химической системы, отвлекаясь от их пространственного распределения в реакционном сосуде.

Первая дискретная автоколебательная модель периодических химических реакций была предложена нами совместно с Франк-Каменецким в цитированной выше работе [45]; там было показано, что если наряду с основными реакциями схемы незатухающих колебаний Лотка в гомогенной химической системе протекают, хотя бы и медленно, некоторые квадратич-

---

затем значения быстро меняющихся величин, приравнивая нулю правые части дифференциальных уравнений, описывающих их изменение, то эти значения и определят квазистационарное состояние. Оно не имеет ничего общего с состоянием термодинамического равновесия и, вообще говоря, не является даже стационарным, поскольку определяющие его значения боденштейновских величин будут функциями медленно меняющихся значений. Однако при соответствующих условиях (например, при непрерывной подаче исходного продукта, если его концентрация относится к группе медленно меняющихся величин) квазистационарное состояние можно рассматривать, как неизменное состояние динамического равновесия.

* Так как колебания могут быть произвольной формы, то понятием амплитуды, вполне определенным только для синусоидальных колебаний, мы можем пользоваться лишь условно.

но-автокаталитические реакции, то в такой чисто кинетической модели (т. е. модели, учитывающей изменение одних лишь концентраций) при известных условиях могут возникнуть автоколебания.

Другой путь создания автоколебательной модели был предложен Г. С. Гореликом (частное сообщение автору, 1940 г.) и заключается в учете термодинамической стороны явлений (изменения температуры, работы расширения). Оказывается, однако, что, следуя по этому пути, но оставаясь в рамках кинетической схемы Лотка, довольно трудно — по чисто техническим обстоятельствам — построить автоколебательную модель. Поэтому представляет большой интерес другая кинетическая схема, предложенная недавно Франк-Каменецким [44] и способная по мысли автора привести к возникновению взаимосвязанных колебаний концентрации и температуры («термокинетических колебаний», как их называет Франк-Каменецкий).

Существо этой схемы заключается в следующем.

Представим себе гомогенную экзотермическую реакцию, состоящую из двух последовательных стадий:

$$\underset{(I)}{A \to X} \to \underset{(II)}{B},$$

причем вторая характеризуется более сильной зависимостью скорости реакции от температуры (т. е. большей величиной энергии активации *) и бо́льшим тепловым эффектом. Если при этих условиях не предпринимать специальных мер для изотермического протекания реакции, то второй этап ее будет сопровождаться своеобразным тепловым автокатализом: раз начавшись, процесс образования продукта B будет итти со все возрастающей скоростью до тех пор, пока этому не помешает недостаток вещества X. Тогда реакция $X \to B$ — основной поставщик тепла в системе — затормозится, и температура упадет, но реакция $A \to X$, скорость которой мало изменится с температурой, будет итти почти так же, как и раньше; поэтому через некоторое время вновь создадутся условия для быстрого протекания реакции $X \to B$, и все повторится сначала.

При каких условиях такая схема действительно приводит к колебаниям и когда эти колебания будут автоколебаниями? Ответ на эти вопросы и составляет основное содержание настоящей работы.

Позднее Я. Б. Зельдовичем было указано (частное сообщение автору, 1947 г.), что можно предполагать существование колебаний в еще более простой модели, чем вышеописанная, а именно в такой, где роль первой реакции выполняет струя, подающая с постоянной скоростью вещество X. Такие колебания можно рассматривать, как предельный случай термокинетических, осуществляющийся при постоянной скорости реакции $A \to X$. Их мы также рассмотрим в конце нашей работы.

Обозначим концентрации веществ A, X, B соответственно через n_a, n_x, n_b; температуру через T; время — t; n_a будем считать постоянной, что в первом приближении будет соответствовать непрерывной подаче вещества A.

При мономолекулярном и неавтокаталитическом протекании 2-го этапа уравнения кинетики напишутся:

$$\frac{dn_x}{dt} = W(n_a, n_x, T) - k_2(T)\, n_x, \tag{1}$$

$$\frac{dn_b}{dt} = k_2(T)\, n_x, \tag{2}$$

* Математический смысл этого заключается в том, что производная константы скорости реакции по температуре пропорциональна энергии активации, в чем легко убедиться, если продифференцировать закон Аррениуса, пренебрегая мало существенной температурной зависимостью предэкспоненциального множителя.

где $W(n_a, n_x, T)$ — скорость 1-й реакции, $k_2(T)$ — константа скорости 2-й

$$k_2(T) = z_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}, \tag{3}$$

где z_2— предэкспоненциальный множитель, E_2— энергия активации.

Пренебрегая тепловым эффектом 1-й реакции и принимая, что теплоотдача пропорциональна разности температур реагирующей смеси и внешней среды, мы сможем написать уравнение баланса тепла (для единицы объема) в таком виде:

$$C\frac{dT}{dt} = Q_2 z_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} n_x - \alpha(T - T_0). \tag{4}$$

Здесь C — объемная теплоемкость смеси, Q_2— тепловой эффект 2-й реакции, T_0— температура внешней среды, α-суммарный коэффициент теплоотдачи.

Если теплоемкость реагирующей смеси считать не зависящий от концентраций компонентов, то n_b не будет входить в уравнения (1) и (4). Эту систему двух уравнений 1-го порядка мы и будем рассматривать при различных предположениях о механизме 1-й реакции. При этом мы будем пренебрегать зависимостью предэкспоненциальных множителей (в константах скорости реакций) от температуры, но не будем прибегать ни к какой аппроксимации функции $e^{-\frac{1}{T}}$, фигурирующей в законе Аррениуса. Это прежде всего окажется чрезвычайно удобным при отображении фазовой плоскости на сферу Пуанкаре (см. следующий параграф), но есть и другие доводы, говорящие за такой метод рассмотрения.

Общеупотребительные способы аппроксимации закона Аррениуса, например способ Франк-Каменецкого [50, 51], позволяют с необходимой точностью рассматривать только ту часть кривой аррениусовского закона, кривизна которой положительна. Этого вполне достаточно при рассмотрении химических реакций в земных условиях, поскольку уже точка перегиба соответствует громадным, практически недостижимым температурам, на что в свое время указывал Семенов [52]. Однако, как говорит в своей книге Франк-Каменецкий [44], можно предположить, что термокинетические колебания сопутствуют некоторым ядерным реакциям, протекающим в звездах. Хотя в теории внутреннего строения звезд роль закона Аррениуса играет закон Аткинсона, относительное сходство этих законов * позволяет, по нашему мнению, притти к некоторым выводам о возможных типах движений в этом случае, если исследован «аррениусовский». Не следует, конечно, отказываться от этой возможности, если только четко различать, какие из наших результатов связаны с существованием на аррениусовской кривой участка отрицательной кривизны.

2. Случай автокаталитического протекания реакции $A \to X$

Вводя безразмерные переменные

$$x = \frac{Q_2 R}{C E_2} n_x, \qquad y = \frac{R}{E_2} T, \qquad \tau = z_2 t, \tag{5}$$

мы можем придать уравнению (4) такой вид:

$$\frac{dy}{d\tau} = x e^{-\frac{1}{y}} - \beta(y - y_0), \tag{6}$$

* Если не обращать внимания на мало существенные предэкспоненциальные множители, то закон Аррениуса превращается в закон Аткинсона при замене T на $T^{1/3}$.

где

$$\beta = \frac{\alpha}{Cz_2}, \quad y_0 = \frac{RT_0}{E_2}. \tag{7}$$

Вид же уравнения (1) будет зависеть от предположений о механизме 1-й реакции. В этом параграфе мы рассмотрим наиболее простой математически случай автокаталитического протекания реакции $A \to X$, когда

$$W(n_a, n_x, T) = W_1 = z_{11} e^{-\frac{E_{11}}{RT}} n_a n_x. \tag{8}$$

Подставляя (8) в (1) и переходя к безразмерным переменным, получим

$$\frac{dx}{d\tau} = x\left(ke^{-\frac{\mu}{y}} - e^{-\frac{1}{y}}\right), \tag{9}$$

где

$$k = \frac{z_{11} n_a}{z_2}, \quad \mu = \frac{E_{11}}{E_2} < 1. \tag{10}$$

Рассмотрим, пользуясь обычными методами теории колебаний [49], 1-ю четверть фазовой плоскости уравнений (9), (6) без точек оси x, т. е. область G, определяемую неравенствами

$$x \geqslant 0, \quad y \geqslant \varepsilon, \tag{11}$$

где ε — сколь угодно малая положительная величина $(0 < \varepsilon < y_0)$.

Если $k < e^{\frac{\mu-1}{y_0}}$, то в области G имеется только одно состояние равновесия $(0, y_0)$, устойчивое при любых значениях коэффициентов уравнений. Если $k > 1$, то это состояние равновесия будет типа седла. Если же $e^{\frac{\mu-1}{y_0}} < k < 1$, то состояние равновесия $(0, y_0)$ остается седлом, но в области G появляется еще одно состояние равновесия типа узла или фокуса, координаты которого

$$\bar{x} = \frac{\mu - 1 - y_0 \ln k}{\ln k} \beta k^{\frac{1}{\mu-1}}, \quad \bar{y} = \frac{\mu - 1}{\ln k}. \tag{12}$$

Если $(\bar{x}, \bar{y})$ — фокус, то мы можем утверждать, что в достаточно малой окрестности состояния равновесия происходят затухающие или нарастающие колебания. Это будет, когда

$$4q - p^2 > 0, \tag{13}$$

где

$$q = \begin{vmatrix} P_x'(\bar{x}, \bar{y}) & P_y'(\bar{x}, \bar{y}) \\ Q_x'(\bar{x}, \bar{y}) & Q_y'(\bar{x}, \bar{y}) \end{vmatrix}, \quad p = -[P_x'(\bar{x}, \bar{y}) + Q_y'(\bar{x}, \bar{y})]. \tag{14}$$

$P(x, y)$ и $Q(x, y)$ — правые части уравнений (9), (6), т. е.

$$P(x, y) = x\left(ke^{-\frac{\mu}{y}} - e^{-\frac{1}{y}}\right), \quad Q(x, y) = xe^{-\frac{1}{y}} - \beta(y - y_0). \tag{15}$$

Устойчивость состояния равновесия (а следовательно, и характер малых колебаний) определяется знаком p. Если $p > 0$, то состояние равновесия устойчиво, и колебания затухающие. Если же $p < 0$, то состояние равновесия неустойчиво, и колебания нарастающие.

Если система находится в автоколебательном режиме, то, как известно [49], этому соответствует наличие на фазовой плоскости устойчивого предельного цикла. Может ли существовать такой цикл в области G?

Оказывается, что для уравнений (9), (6) легко получить ответ на этот вопрос, если исследовать поведение фазовых траекторий в бесконечно удаленных частях плоскости. Для проведения этого исследования отобразим область G на сферу Пуанкаре [49] при помощи преобразования

$$y = \frac{1}{z}, \quad x = \frac{\rho}{z} \tag{16}$$

и получим уравнения

$$\frac{d\rho}{d\tau} = zP\left(\frac{\rho}{z}, \frac{1}{z}\right) - \rho z Q\left(\frac{\rho}{z}, \frac{1}{z}\right), \quad \frac{dz}{d\tau} = -z^2 Q\left(\frac{\rho}{z}, \frac{1}{z}\right). \tag{17}$$

На основании (15)

$$P\left(\frac{\rho}{z}, \frac{1}{z}\right) = \frac{\rho}{z}\left(ke^{-\mu z} - e^{-z}\right), \quad Q\left(\frac{\rho}{z}, \frac{1}{z}\right) = \frac{\rho e^{-z}\beta(1 - y_0 z)}{z}. \tag{18}$$

Очевидно, что тождество $P = \rho Q$ не имеет места, и, следовательно, экватор сферы Пуанкаре (координатная линия $z=0$) есть интегральная кривая. Особые точки на экваторе определяются уравнением

$$\frac{P}{Q} - \rho = 0. \tag{19}$$

Подставляя (18) в (19), получаем

$$\rho\left[\frac{ke^{-\mu z} - e^{-z}}{\rho e^{-z} - \beta(1 - y_0 z)} - 1\right] = 0. \tag{20}$$

Отсюда видно, что на экваторе (исключая «концы» оси x) расположены две пары особых точек: $\rho = 0$ и $\rho = \rho_1 = \beta + k - 1$.

Если $k>1$, то на дуге экватора, ограничивающей область G' нижнего полушария сферы Пуанкаре (область G' соответствует области G фазовой плоскости), расположены две особые точки — неустойчивый узел $\rho = 0$ и устойчивый узел $\rho = \rho_1$.

Если $k<1$ и $\rho_1<0$, то мы имеем только одну особую точку — седло $\rho = 0$.

Если же $k<1$, но $\rho_1>0$, то на рассматриваемой дуге экватора расположены две особые точки — неустойчивый узел $\rho = 0$ и седло $\rho = \rho_1$.

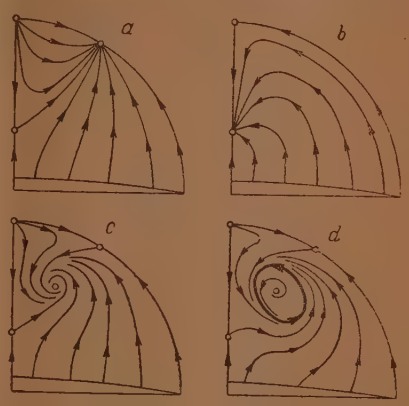


Рис. 1

В двух последних случаях из области G' не выходит ни одна фазовая траектория, и на контуре, ограничивающем область, не имеется устойчивых состояний равновесия. Если единственное состояние равновесия, находящееся внутри G', неустойчиво, то на основании основной теоремы Бендиксона [53, 49] мы можем утверждать, что в области G' существует по крайней мере один устойчивый предельный цикл.

На рис. 1 изображены различные варианты картины, которая получится в ортогональной проекции области G' на плоскость, касающуюся нижнего полюса сферы.

Рис. 1, *a* соответствует случаю, когда $k>1$, рис. 1, *b* — $k<e^{\frac{\mu-1}{y_0}}$, $\rho_1<0$, рис. 1, *c* и 1, *d* — $e^{\frac{\mu-1}{y_0}}<k<1$, $\rho_1>0$, причем тут делается предположение, что $(\bar{x}, \bar{y})$ — фокус, и когда он неустойчив, то предельный цикл только один.

Нет необходимости изображать вид области G' для случаев

$$k<e^{\frac{\mu-1}{y_0}}, \quad \rho_1>0 \quad \text{и} \quad e^{\frac{\mu-1}{y_0}}<k<1, \quad \rho_1<0,$$

так как о нем можно составить отчетливое представление из приведенных рисунков.

Выясним теперь, как разбивается пространство коэффициентов уравнений (9), (6) на области, соответствующие различным типам фазового портрета системы. Для этого рассмотрим плоскость параметров y_0, k, в которой нам уже известны две разделяющие кривые — $k=1$ и $k=e^{\frac{\mu-1}{y_0}}$. Третьей разделяющей кривой будет граница устойчивости фокуса $(\bar{x}, \bar{y})$ — $p=0$.

Последнее соотношение эквивалентно уравнению

$$y_0=\bar{y}(1-\bar{y}), \tag{21}$$

где $\bar{y}$ — ордината состояния равновесия, определяемая из

$$k=e^{\frac{\mu-1}{\bar{y}}}. \tag{22}$$

Из уравнений (21), (22) нетрудно исключить $\bar{y}$, но можно также рассматривать эти уравнения, как параметрические уравнения границы устойчивости в плоскости y_0, k. Мы воспользуемся именно этим способом, так как он пригодится нам в следующем параграфе при рассмотрении того

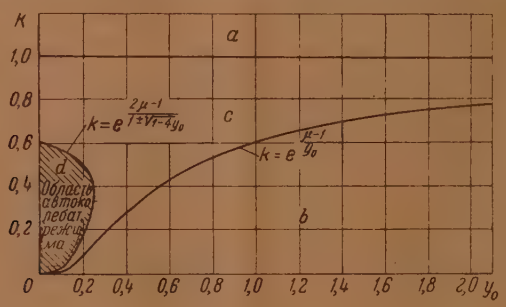


Рис. 2

случая, когда 1-я реакция протекает неавтокаталитически. Построенная таким образом граница устойчивости изображена на рис. 2 (для $\mu=0{,}5$), где также проведены и две другие разделяющие кривые.

После этого уже не составляет никакого труда разбить плоскость y_0, k на области, соответствующие тому или иному режиму системы.

Легко видеть, что структура разбиения плоскости y_0, k не меняется при изменении параметра μ; параметр же β вообще не представляет для нас интереса, так как не фигурирует в уравнениях разделяющих кривых и влияет только на абсциссу $\bar{x}$ состояния равновесия и на знак ρ_1 (при $k<1$).

Заканчивая этот параграф, заметим, что при автокаталитическом протекании 1-й реакции уравнения отличаются сравнительной простотой,

так как допускают выражение координат состояний равновесия в виде явных функций параметров. При неавтокаталитическом протекании 1-й реакции это, к сожалению, оказывается невозможным.

3. Случай неавтокаталитического протекания реакции $A \to X$

В этом случае

$$W(n_a, n_x, T) = W_2 = z_{12} e^{-\frac{E_{12}}{RT}} n_a. \tag{23}$$

Подставляя (23) в (1) и переходя к безразмерным переменным (5), получаем

$$\frac{dx}{d\tau} = ne^{-\frac{\lambda}{y}} - xe^{-\frac{1}{y}}, \tag{24}$$

где

$$n = \frac{z_{12} n_a}{z_2} \frac{Q_2 R}{C E_2}, \quad \lambda = \frac{E_{12}}{E_2} < 1. \tag{25}$$

Как и в предыдущем случае, будем рассматривать область G фазовой плоскости уравнений (24), (6), определяемую неравенствами (11). Легко убедиться, что в этой области расположены, вообще говоря, одно или три состояния равновесия. Это видно из того, что при не слишком больших y_0 кривая

$$n = \beta e^{\frac{\lambda}{\bar{y}}} (\bar{y} - y_0), \tag{26}$$

абсциссы точек пересечения которой с прямой $n = \text{const}$ определяют ординаты состояний равновесия, соответствующих данному n, будет иметь два экстремума (рис. 3). В граничных случаях прямая $n = \text{const}$ будет касаться кривой $n(\bar{y})$ в одном из экстремумов. Отсюда следует, что в плоскости y_0, n граница области трех состояний равновесия (в дальнейшем г. о. т. с. р). определяется уравнением $\frac{\partial n}{\partial y} = 0$, т. е.

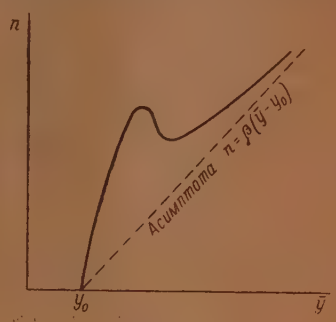


Рис. 3

$$y_0 = y_0'(\bar{y}) = \bar{y}\left(1 - \frac{\bar{y}}{\lambda}\right) \tag{27}$$

совместно с уравнением (26).

Подставляя (27) в (26), получаем

$$n = n'(\bar{y}) = \frac{\beta}{\lambda} \bar{y}^2 e^{\frac{\lambda}{\bar{y}}}. \tag{28}$$

Уравнения (27) и (28) являются параметрическими уравнениями г. о. т. с. р. в плоскости y_0, n. Так как кривая $y_0'(\bar{y})$ имеет один максимум при $\bar{y} = \frac{\lambda}{2}$, а кривая $n'(\bar{y})$ — один минимум при том же значении $\bar{y}$, то легко видеть, что г. о. т. с. р. имеет точку возврата с координатами

$$y_0 = y_0'\left(\frac{\lambda}{2}\right) = \frac{\lambda}{4}, \quad n = n'\left(\frac{\lambda}{2}\right) = \frac{\beta\lambda}{4} e^2. \tag{29}$$

Вид г. о. т. с. р. в плоскости параметров y_0, n зависит от двух других параметров системы — β и λ. Однако нетрудно указать такие две комбинации параметров, что уравнение г. о. т. с. р. будет зависеть только от этих новых переменных, и, следовательно, в соответствующей плоскости вид этой

границы будет вполне определенным. Для этого найдем из (27) $\bar{y}$ и подставим в (28). Мы получим

$$n = \frac{\beta\lambda}{2}\left(1 - 2\frac{y_0}{\lambda} \pm \sqrt{1 - 4\frac{y_0}{\lambda}}\right) e^{\frac{2}{1 \pm \sqrt{1 - 4\frac{y_0}{\lambda}}}}. \tag{30}$$

Искомыми комбинациями параметров можно выбрать, например,

$$u = \frac{y_0}{\lambda}, \quad v = \frac{\beta\lambda}{n}. \tag{31}$$

Тогда уравнение (30) перепишется так:

$$v = \frac{2e^{\frac{2}{1 \pm \sqrt{1-4u}}}}{1 - 2u \pm \sqrt{1 - 4u}}. \tag{32}$$

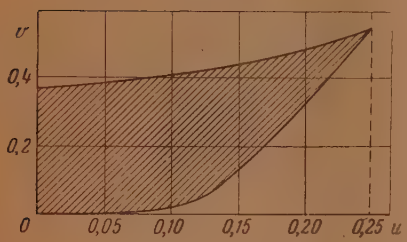


Рис. 4

Плоскость u, v изображена на рис. 4, штриховкой обозначена область, соответствующая трем состояниям равновесия.

Перейдем к определению вида границы устойчивости в плоскости параметров y_0, n.

Уравнение $p = 0$ в данном случае эквивалентно уравнению

$$y_0 = y_0''(\bar{y}) = \bar{y}\left[1 - \bar{y}\left(1 + \frac{e^{-\frac{1}{\bar{y}}}}{\beta}\right)\right]. \tag{33}$$

Подставляя (33) в (26), получаем

$$n = n''(\bar{y}) = \bar{y}^2 e^{\frac{\lambda}{\bar{y}}}\left(\beta + e^{-\frac{1}{\bar{y}}}\right). \tag{34}$$

Параметрическими уравнениями границы устойчивости в плоскости y_0, n будут уравнения (33) и (34). Вид этой границы существенно зависит от соотношения абсциссы единственного минимума кривой $n''(\bar{y})$ и единственного максимума кривой $y_0''(\bar{y})$, которыми эти кривые обладают в 1-й четверти. Несложные рассуждения показывают, что если

$$\left.\begin{aligned} &\lambda < \frac{1}{2} \\ \text{или} \quad &\frac{1}{2} < \lambda < 1, \quad \beta > e^{\frac{2}{1-2\lambda}} \frac{\lambda}{1-\lambda} \end{aligned}\right\}, \tag{35}$$

что соответствует точкам 1-й четверти плоскости λ, β, расположенным левее кривой AA (рис. 5), то абсцисса минимума кривой $n''(\bar{y})$ меньше абсциссы максимума $y_0''(\bar{y})$, и граница устойчивости имеет петлеобразный вид, показанный на рис. 6. Для точек же плоскости λ, β, расположенных между кривой AA и прямой $\lambda = 1$, абсцисса минимума кривой $n''(\bar{y})$ больше абсциссы максимума $y_0''(\bar{y})$, и граница устойчивости имеет, вообще говоря, вид, изображенный на рис. 7.

Что касается относительного расположения границы устойчивости и г. о. т. с. р. в плоскости y_0, n, то мы можем составить о нем примерное представление из следующих фактов:

1) $$\frac{n''(0)}{n'(0)} = \lambda < 1,$$

т. е. верхняя ветвь г. о. т. с. р. стремится к бесконечности быстрее, чем верхняя ветвь границы устойчивости

2) $$[n''(\bar{y})]_{y_0''=0} \geqslant [n'(\bar{y})]_{y_0'=0},$$

причем равенство имеет место лишь в том случае, когда $y_0''(\lambda) = 0$, т. е. $\beta = e^{-\frac{1}{\lambda}} \frac{\lambda}{1-\lambda}$. Следовательно, ор-

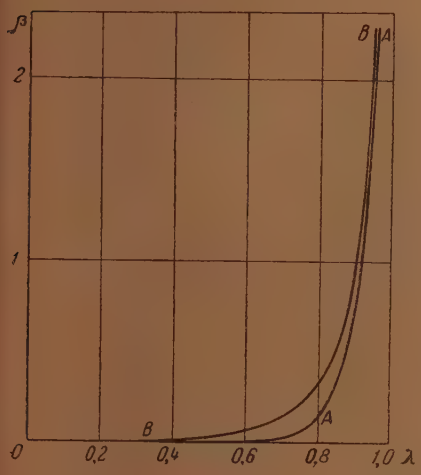


Рис. 5

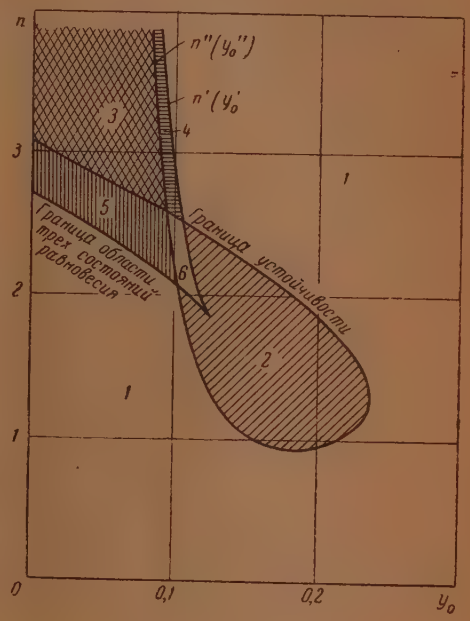


Рис. 6

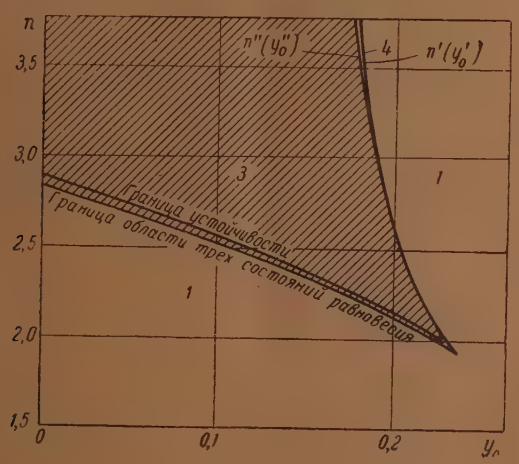


Рис. 7

дината точки пересечения границы устойчивости с осью n, как правило, больше соответствующей ординаты г. о. т. с. р.

3) $$n''\left(\frac{\lambda}{2}\right) < n'\left(\frac{\lambda}{2}\right), \quad \text{если} \quad \beta > e^{-\frac{2}{\lambda}} \frac{\lambda}{1-\lambda}.$$

Построив на плоскости λ, β кривую BB (см. рис. 5) по уравнению

$$\beta = e^{-\frac{2}{\lambda}} \frac{\lambda}{1-\lambda}, \tag{36}$$

мы, как это будет ясно из последующего, сможем истолковать 3-й факт таким образом: для точек, расположенных над кривой BB, точка возврата г. о. т. с. р. находится внутри границы устойчивости, для точек, расположенных под кривой BB — вне ее. Рис. 6 соответствует 1-му случаю, рис. 7—2-му.

Каким же образом, зная расположение границы устойчивости и г. о. т. с. р., определить по заданным y_0 и n, сколько состояний равновесия существует на фазовой плоскости и каков характер их устойчивости?

Чтобы приблизиться к ответу на этот вопрос, разрешим сначала более узкую задачу, именно — задачу определения характера устойчивости какого-нибудь состояния равновесия, ордината $\bar{y}$ которого нам задана. Заметим прежде всего, что состояние равновесия с ординатой $\bar{y}$ будет неустойчиво, если $y_0 < y_0''(\bar{y})$, и будет устойчиво, если $y_0 > y_0''(\bar{y})$. Далее, нетрудно видеть, что в плоскости y_0, n заданному состоянию равновесия ($\bar{y} = \text{const}$) отвечает некоторая прямая

$$n = \beta e^{\frac{\lambda}{\bar{y}}} \bar{y} - \beta e^{\frac{\lambda}{\bar{y}}} \cdot y_0, \tag{37}$$

угловой коэффициент которой всегда отрицателен. Отсюда следует, что если нам известна точка пересечения прямой (37) с соответствующим участком границы устойчивости, то для всех точек этой прямой, расположенных выше точки пересечения, интересующее нас состояние равновесия неустойчиво, для всех точек, расположенных ниже,— устойчиво.

Пользуясь этим рецептом, мы можем определить характер устойчивости состояния равновесия с заданной ординатой; для того же чтобы ответить на главный интересующий нас вопрос, нам надо составить представление об относительном расположении всех прямых однопараметрического семейства (37) (с параметром $\bar{y}$), границы устойчивости и г. о. т. с. р. Несмотря на кажущуюся сложность получающейся геометрической картины, эта задача в каждом случае может быть доведена до конца.

Прежде всего обратим внимание на то обстоятельство, что г. о. т. с. р. является огибающей семейства прямых (37); это непосредственно очевидно из способа, каким были получены уравнения (27) и (28). Само собой разумеется, что и с этой точки зрения г. о. т. с. р. оправдывает свое название, так как через каждую точку плоскости y_0, n, расположенную вне криволинейного «треугольника», образуемого ветвями этой границы и осью n, проходит одна прямая семейства (37); через каждую точку, расположенную внутри,— три таких прямых. Каждую из прямых семейства (37) удобнее всего характеризовать той точкой, в которой она касается огибающей. Теперь остается только определить соответствие между различными участками г. о. т. с. р. и границы устойчивости, и мы будем располагать всем необходимым для идентификации различных участков, на которые разбивается плоскость y_0, n границей устойчивости и г. о. т. с. р. Примеры такого разбиения для двух наиболее характерных случаев показаны на рис. 6 ($\lambda = 0{,}5$; $\beta = 2$) и рис. 7 ($\lambda = 0{,}95$; $\beta = 1{,}1$).

В первом случае (рис. 6) возможно шесть различных вариантов, обозначенных на нашем рисунке цифрами 1, 2, ..., 6. Из них 1-й и 2-й отвечают наличию одного состояния равновесия, соответственно устойчивого или не-

устойчивого; остальные четыре имеют место, когда на фазовой плоскости расположены два узла или фокуса, разделенные седлом. В 3-м варианте оба эти состояния равновесия устойчивы, в 4-м и 5-м устойчиво одно из них и неустойчиво другое, в 6-м неустойчивы оба.

Второй случай (рис. 7) менее богат возможностями, и в системе могут реализоваться только 1-й, 3-й и 4-й варианты.

Исследование поведения на бесконечности фазовых траекторий уравнений (24), (6) показывает, что экватор сферы Пуанкаре является интегральной кривой; на нем (исключая «концы» оси x) расположены две пары особых точек: $\rho = 0$ и $\rho = \rho_2 = \beta - 1$. Если $\rho_2 < 0$, то на дуге экватора, ограничивающей область G', находится только одна особая точка — седло $z = \rho = 0$; если же $\rho_2 > 0$, то на дуге экватора, ограничивающей G', две особые точки — неустойчивый узел $z = \rho = 0$ и седло $z = 0$, $\rho = \rho_2$.

Отсюда нетрудно составить представление о том, какие из вышеуказанных вариантов отвечают существованию автоколебательного режима.

В 1-м и 2-м вариантах поведение фазовых траекторий внутри области G' не отличается существенно от вариантов c и d рис. 1. Что же касается остальных вариантов, то из них только в 6-м мы можем поручиться за существование автоколебаний. Заметим, что тут фазовый портрет системы может принять довольно сложный характер; в частности, не исключена возможность одновременного существования двух устойчивых предельных циклов, окружающих разные фокусы.

Итак, автоколебательному режиму соответствует вся область, заключенная внутри петли, образуемой границей устойчивости (см. рис. 6).

Заканчивая параграфы, относящиеся к собственно термокинетическим колебаниям, заметим, что можно показать автоколебательный характер модели и в том случае, когда реакция $A \to X$ протекает одновременно двумя путями — автокаталитически и неавтокаталитически, т. е. когда

$$W(n_a, n_x, T) = W_1 + W_2, \tag{38}$$

где W_1 и W_2 определяются формулами (8) и (23). Картина в конечной части плоскости (число и характер состояний равновесия, расположение изоклин) здесь подобна тому, что мы имели для уравнений (24), (6), результаты отображения на сферу Пуанкаре тождественны с полученными для уравнений (9), (6). Однако структура пространства коэффициентов оказывается значительно более сложной, чем в двух предшествовавших случаях.

4. Предельный случай постоянства скорости реакции $A \to X$

В заключение кратко рассмотрим предельный случай, когда

$$W(n_a, n_x, T) = \text{const} = W. \tag{39}$$

Подставляя (39) в (1) и переходя к безразмерным переменным, получаем

$$\frac{dx}{d\tau} = m - xe^{-\frac{1}{y}}, \tag{40}$$

где

$$m = \frac{WQ_2R}{CE_2z_2}. \tag{41}$$

Исследование уравнений (40), (6) показывает, что при всех допустимых значениях параметров в области G, определяемой неравенствами (11), расположено одно состояние равновесия с координатами

$$\bar{x} = me^{\frac{\beta}{m+\beta y_0}}, \quad \bar{y} = y_0 + \frac{m}{\beta}, \tag{42}$$

являющееся узлом или фокусом.

Уравнение границы устойчивости этого состояния равновесия — $p = 0$ может быть приведено к виду

$$m = \bar{y}^2 \left(\beta + e^{-\frac{1}{\bar{y}}}\right). \tag{43}$$

Из (42) и (43) получим

$$y_0 = \bar{y}\left[1 - \bar{y}\left(1 + \frac{e^{-\frac{1}{\bar{y}}}}{\beta}\right)\right] \tag{44}$$

— второе из уравнений, параметрически определяющих границу устойчивости в плоскости y_0, m. Эта граница построена на рис. 8 для $\beta = 2$. Легко видеть, что она сохраняет свой характер при изменении β.

Так как результаты отображения на сферу Пуанкаре оказываются тождественными с полученными в § 3 для уравнений (24), (6), то заштрихованная на рис. 8 область неустойчивости состояния равновесия может быть названа областью автоколебательного режима. Нет нужды приводить фазовый портрет системы, так как он не будет отличаться ничем существенным от вариантов c и d рис. 1.

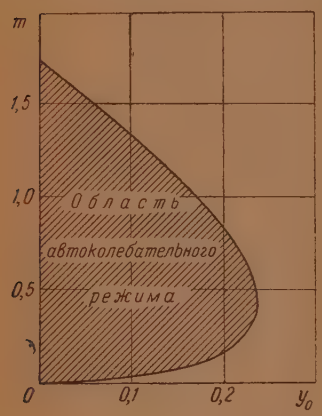


Рис. 8

Заметим, что для рассмотренного нами предельного случая существование по крайней мере одного устойчивого периодического движения при неустойчивости единственного состояния равновесия очевидно и из физических соображений, так как конечность величин W и Q_2, определяющих поступление в систему исходного продукта и теплоты, исключает возможность неограниченного возрастания x или y.

Заключение

Результаты настоящей работы позволяют говорить о том, что мы теперь располагаем двумя автоколебательными моделями гомогенных периодических реакций —«кинетической» [45] и термокинетической. По нашему мнению, значение этих моделей выходит за рамки объяснения экспериментов, в которых наблюдались незатухающие химические колебания. Объяснение механизма периодических реакций можно рассматривать как первые шаги по пути приложения методов теории колебаний в химической кинетике, и нельзя сомневаться в том, что дальнейшая работа в этом направлении позволит пролить свет на многие стороны процессов химического взаимодействия. Хорошим примером этого является приложение методов теории колебаний к исследованию кинетики процессов холоднопламенного окисления, за периодический (или близкий к периодическому) характер которой говорит ряд фактов. К числу этих фактов следует отнести многочисленные наблюдения последовательных вспышек холодного пламени [26—38], хорошо знакомый экспериментаторам циклический характер явления, выражающийся в том, что после прохождения холодного пламени система в известном смысле возвращается к предшествовавшему состоянию, и, наконец, то обстоятельство, что предложенная Франк-Каменецким [47, 48] схема процессов окисления высших углеводородов, находящая в последнее время все больше сторонников (см., например, [54]), приводит к пе-

риодическому протеканию реакций (хотя эта модель, как уже указывалось, и не пригодна для объяснения устойчивых колебаний, так как является консервативной системой).

Проведенные нами в последнее время исследования позволили, основываясь на термокинетической модели, предложить объяснение некоторых свойств холоднопламенного окисления (верхний температурный предел, форма области холодного пламени). Эти результаты делают весьма актуальным обстоятельное экспериментальное исследование пульсаций холодного пламени, тем более что при колебательном и, в особенности, автоколебательном протекании реакций возможен ряд совершенно новых кинетических явлений.

Выражаю благодарность Д. А. Франк-Каменецкому за постановку задачи и советы и Н. Н. Баутину за ряд ценных указаний.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
7.VI.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. S. Munck af Rosenschöld, Annalen d. Physik u. Chemie, **32**, **216**, 1834.
2. J. S. Morgan, Journ. Chem. Soc., **109**, 274, 1916.
3. L. Reiner, Z. f. anorg. allg. Chemie, **127**, 187, 1923.
4. H. Moser, Über die Addition von Brom usw., Dissertation, Würzburg, 1908.
5. И. С. Плотников, Изв. АН, **11**, 819, 1917.
6. J. Plotnikow, Z. f. wiss. Photographie usw., **19**, 22, 1919.
7. J. Plotnikow, Lehr. d. allgemeinen Photochemie, Berlin, 1920.
8. J. Plotnikow, Z. f. Physik, **32**, 942, 1925.
9. M. J. Joubert, C. R., **78**, 1853, 1874.
10. M. J. Joubert, Ann. Sci. École Normale Sup., **3**, 209, 1874.
11. M. J. Joubert, Sur la phosphorescence du phosphore, Thèses, Paris, 1874.
12. M. Centnerszwer, Z. f. phys. Chemie, **26**, 1, 1898.
13. E. Scharff, Z. f. phys. Chemie, **62**, 179, 1908.
14. Rayleigh, Proc. Roy. Soc., **A 99**, 372, 1921.
14. Rayleigh, Proc. Roy. Soc., **A 99**, 372, 1921.
15. Rayleigh, Nature, **114**, 612, 1924.
16. H. P. Waran, Phil. Mag., **45**, 1132, 1923.
17. Iyer, Chem. News, **127**, 321, 1923.
18. Gilchrist, Proc. Roy. Soc., Edinburgh, **43**, 197, 1923.
19. T. E. Thorpe a. A. E. Tutton, Journ. Chem. Soc., **57**, 545, 1890.
20. H. J. Emeléus, Journ. Chem. Soc., **127**, 1362, 1925.
21. H. W. Thompson, Nature, **127**, 629, 1931.
22. H. W. Thompson a. N. S. Kelland, Journ. Chem. Soc., 1809, 1931.
23. Н. В. Токарев и Н. И. Некрасов, Журн. физ. хим., 8, 504, 1936.
24. Г. Э. Карстенс, Исследование пламени $2H_2 + O_2$, 1937.
25. В. Л. Тальрозе, Влияние добавок воды и четыреххлористого углерода на второй предел воспламенения смеси водорода с кислородом, 1947.
26. W. P. Munro, Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 1053, 1935.
27. D. M. Newitt a. L. S. Thornes. Journ. Chem. Soc., 1656, 1669, 1937
28. М. Ф. Пищик, Химические процессы при холоднопламенном окислении, 1939.
29. R. A. Day a. R. N. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 2234, 1940.
30. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман. Журн. физ. хим., 8, 88, 1936.
31. H. A. Betty a. G. Edgar, Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 112, 1934.
32. К. И. Ермакова, А. П. Ермолова и М. Б. Нейман, Журн. физ. хим., **13**, 1728, 1939.
33. К. И. Ермакова, Журн. физ. хим., **14**, 148, 1940.
34. К. И. Ермакова, Холодное пламя эфиров, 1940.
35. Б. В. Айвазов, П. П. Кейер и М. Б. Нейман, Журн. физ. хим., **14**, 1535, 1940.
36. Д. А. Франк-Каменецкий и Ю. Г. Гервартт, Явление пульсации холодного пламени, 1940.
37. Ю. Г. Гервартт и Д. А. Франк-Каменецкий, Изв. АН ОХН, 4, 210, 1942.
38. Н. П. Тихомирова, Исследование влияния металла на воспламенение углеводородо-кислородных смесей, 1947.
39. A. J. Lotka, Journ. Phys. Chemitsry, **14**, 271, 1910.

40. A. J. Lotka, Z. f. phys. Chemie, **72**, 508, 1910.
41. N. Semenoff, Journ. Chem. Phys. H., **7**, 683, 1939.
42. Д. А. Франк-Каменецкий, Успехи химии, **10**, 373, 1941.
43. Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим., **14**, 695, 1940.
44. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947.
45. Д. А. Франк-Каменецкий, и И. Е. Сальников. Журн. физ. хим., **17**, 79, 1943.
46. A. J. Lotka, Journ. Amer. Chem. Soc., **42**, 1595, 1920.
47. Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим., **14**, 30, 1940.
48. Д. А. Франк-Каменецкий. ДАН, **25**, 672, 1939.
49. А. А. Андронов и С. Э. Хайкин, Теория колебаний, ч. 1, ОНТИ, 1937.
50. Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, **17**, 411, 1938.
51. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. хим., **13**, 738, 1939.
52. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934.
53. I. Bendixon, Acta Mathematica, **24**, 1, 1901.
Русск. перев. Успехи матем. наук, **9**, 191, 1941.
54. A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc., **43**, 305, 1947.

РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ SO_2, ВЫЗЫВАЕМАЯ УДАРАМИ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Е. В. Ступоченко

При газовых реакциях в электрическом разряде одним из существенных моментов является образование химически активных молекул под влиянием соударений с электронами. Представляет интерес исследовать реакции в таких условиях, при которых происхождение активных молекул брало бы свое начало от соударений с электронами определенных скоростей.

Методика исследования

В данной работе обычная методика была несколько изменена введением фокусирующего магнитного поля при плоском расположении электродов. Плоские сетка и анод были расположены перпендикулярно к оси цилиндрического реакционного сосуда на достаточно большом расстоянии друг от друга. Магнитное поле, направленное по оси прибора, заставляя электроны двигаться по винтовым линиям вокруг магнитных силовых линий, сосредоточивало электронный пучок вблизи оси прибора. Такое устройство значительно увеличивает длину пробега электронов и, следовательно, увеличивает число столкновений электронов с молекулами газа.

Кислород получался электролизом, пропускался через перманганат, собирался надсерной кислотой и затем напускался в предварительно откаченные трубки с P_2O_5. Сернистый газ получался действием серной кислоты на сернистокислый натрий, собирался надсерной кислотой, после чего им также наполнялись предварительно откаченные трубки с P_2O_5. По истечении нескольких часов сушки в трубках с фосфорным ангидридом газы подвергались смешиванию в сосуде при давлении в 20—30 мм рт. ст. Отсюда газовая смесь впускалась в реакционный сосуд через отрезок капилляра, помещенный между двумя кранами, позволявший напускать газ небольшими порциями. Давление в реакционном пространстве измерялось манометром Мак Леода и реакционным сосудом помещалась ловушка. В одной серии опытов она состояла из двух цилиндров, расположенных — один внутри другого с зазором в 1,5 мм и посеребренными стенками; в другой серии опытов ртутные пары улавливались золотой фольгой. Магнитное поле создавалось соленоидом, внутри которого помещался реакционный сосуд и было порядка ста гауссов. Этого было достаточно, чтобы пучок электронов оказался сосредоточенным вблизи оси реакционного сосуда.

Первые опыты были произведены с прибором следующего устройства. Реакционный сосуд представлял собой цилиндрическую трубку около 30 мм диаметром и 120 мм длины. В нижнем конце был впаян перпендикулярно оси анод — пластинка из платиновой фольги толщиной 0,02 мм. Верхний конец цилиндра переходил в более узкую трубку, оканчивающуюся шлифом. На припаянной к шлифу ножке были смонтированы нить накала и сетка в виде плоской спирали из платиновой проволоки 0,2 мм диаметром. Нитью накала являлась оксидированная платиновая проволока 0,1 мм диаметром. Расстояние сетка — анод около 80 мм.

На рис. 1 представлены результаты некоторых опытов, проведенных с этим прибором. В реакционное пространство была впущена смесь O_2 и SO_2 в стехиометрическом соотношении при давлении в 0,0065 мм рт. ст. Затем включался ток накала и в течение 10 мин. наблюдалось падение давления в реакционном сосуде под влиянием одной только накаленной нити. Отсчеты по Мак Леоду делались через каждые 3 мин. В конце 10-й минуты на сетку был наложен потенциал в 30 V. Кривая *1* рис. 1, где по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат отсчеты по Мак Леоду (по квадратичной шкале), показывает, что, начиная с этого момента, происходит резкое уменьшение давления.

Кривая *2* рис. 1 представляет результаты другого опыта. Потенциал на сетку в 30 V был наложен в конце 7-й минуты. В этом опыте поддерживался постоянным ток на анод путем изменения тока накала. Кривая *3* дает результаты опыта, в котором потенциал на сетку в 25 V был включен одновременно с током накала. Здесь также наблюдается значительно более резкое падение давления, чем в той части кривых *1* и *2*, которые отвечают $V_c = 0$. Ток накала во всех этих опытах был одним и тем же.

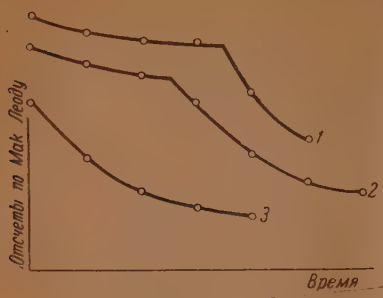


Рис. 1

Зависимость скорости реакции от энергии бомбардирующих электронов

Для предотвращения образования поверхностных зарядов на стекле был изготовлен реакционный сосуд с добавочным электродом из медной фольги в виде цилиндра, прилегающего к стенкам сосуда между сеткой и анодом. Этот электрод имел потенциал сетки — анода. При включении магнитного поля электронные токи перераспределялись таким образом, что практически на этот добавочный электрод электроны не попадали.

Расстояние сетка—анод было около 80 мм; диаметр цилиндрического электрода около 40 мм.

Так как при наличии магнитного поля возбужденные молекулы появляются только вблизи оси прибора, то доля этих молекул, долетающих до стенок прибора, не испытав столкновений с другими молекулами, будет меньше, чем $e^{-\frac{r}{\lambda}}$ от всего числа возбужденных молекул; здесь r — радиус прибора, λ — длина свободного пробега молекулы. Величина $e^{-\frac{r}{\lambda}}$ будет превышать искомую долю, так как направления движения молекул распределены не только перпендикулярно к оси прибора. Оценка порядка величин дает следующее. В случае, например, SO_2 $\lambda = 2{,}2$ мм при 0,01 мм рт. ст. и, следовательно, при $r = 2$ см $e^{-\frac{r}{\lambda}} = 0{,}001$, т. е. больше 99,9% возбужденных молекул испытывают соударения прежде, чем они долетят до поверхности электродов.

С этим прибором были произведены три серии опытов.

Первая серия опытов относится к диапазону скоростей бомбардирующих электронов от 10 до 26 V включительно с интервалами в 2 V между каждыми двумя опытами.

В реакционное пространство впускалась из смесителя смесь O_2 и SO_2 в стехиометрическом соотношении до давления в $9{,}1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Затем включался ток накала и в этот момент производилось первое измерение давления посредством манометра Мак Леода. Следующие измерения следовали через каждые две минуты. По истечении пяти минут на сетку накладывался потенциал и следующие пять минут реакция шла в условиях электронной бомбардировки.

Ток накала все время регулировался так, чтобы общий эмиссионный ток оставался постоянным. В этих опытах эмиссионный ток был равен 0.4 mA. Накал в первые пять минут каждого опыта был одинаков и подбирался так, чтобы не слишком отличаться от накала, необходимого для получения нужной эмиссии в течение следующих пяти минут.

Перед началом опытов реакционный сосуд прогревался (под вакуумом) до 400° С.

Полученные результаты иллюстрируются кривыми рис. 2., где по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат—давления, отсчитанные по шкале манометра Мак Леода. Реакция заметна уже при 12 и 14 V. Ясно видно, что скорость реакции весьма резко увеличивается при переходе от 16 к 18 V.

Если за меру скорости реакции условно принять разницу ординат, соответствующих отсчетам в моменты времени 4 и 8 мин., и полученные величины отложить как ординаты, а соответствующие скорости электронов в вольтах как абсциссы, то получится картина, представленная на рис. 3. Ясно виден ступенчатый характер кривой и резко выраженный скачок между 16 и 18 V. Скорость реакции возрастает скачком также в интервале 20—22 V.

Вторая серия опытов относится к диапазону энергией электронов от 24 до 32 V. Процедура опытов осталась без изменений. Единственное различие состоит в том, что общий эмиссионный ток во вторую половину каждого опыта этой серии поддерживался равным 0,1 mA.

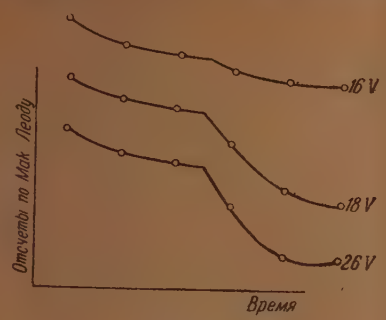


Рис. 2

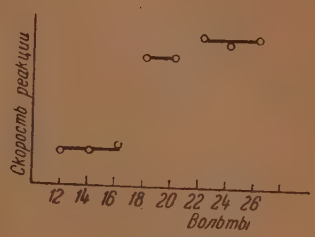


Рис. 3

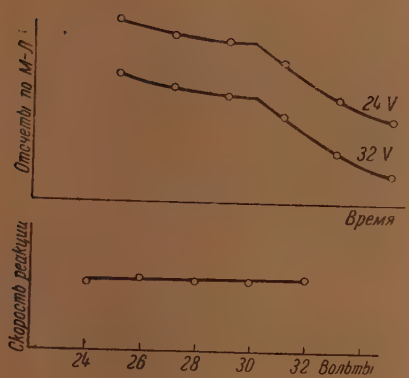


Рис. 4

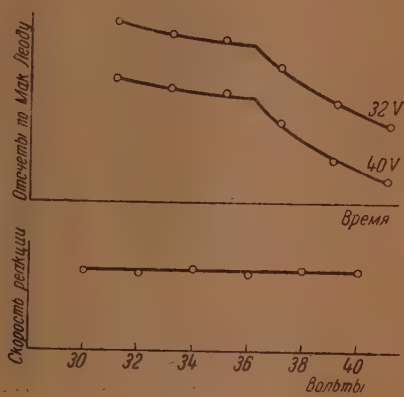


Рис. 5

Результаты этих опытов представлены на рис 4. Если воспользоваться опять той же условной мерой скорости реакции, что и раньше, и отложить соответствующие значения в качестве ординат, а на оси абсцисс—энергии электронов, то,как видно на рис. 4, экспериментальные точки очень хорошо укладываются на прямой, параллельной оси абсцисс.

То же относится и к третьей серии опытов, проделанных в интервале от 30 до 40 V включительно. Их результаты представлены на рис. 5. Здесь также имеет силу заключение, что скорость реакции не зависит от энергии бомбардирующих электронов.

Обсуждение результатов

Не обсуждая в данной работе возможных вариантов механизма реакций, протекающих при найденных критических потенциалах, ограничимся следующими соображениями, вытекающими из условий опыта.

Прежде всего возникает вопрос о возможной трактовке критического потенциала в интервале 20—22 V, как удвоенного первого критического потенциала (в интервале 10—12 V). При всех найденных критических потенциалах ответственными за скачкообразное повышение скорости реакции следует считать либо процессы простой ионизации, вызываемой ударами электронов,либо процессы ионизации,сопровождаемой диссоциацией.

При подобных процессах, согласно большинству экспериментальных работ, посвященных вопросу о потере энергии бомбардирующих электронов, нет селективной потери энергии. Вырываемый электрон берет неопределенную часть избыточной (по сравнению с потенциалом ионизации) энергии падающего электрона. В этих условиях электрон, обладавший удвоенной (или несколько большей) энергией ионизации, после первого акта ионизации в большинстве случаев не будет обладать энергией, достаточной для ионизации второй молекулы. Лишь при энергии, равной утроенному потенциалу ионизации, либо падающий, либо вырываемый электрон наверное обладает способностью к дальнейшей ионизации (допуская, что избыточная энергия не распределяется на другие продукты ионизации, что не всегда имеет место). Поэтому повторные акты ионизации должны давать не резкий скачок в ходе кривой реакции, а более или менее плавное ее повышение, растянутое на область примерно от удвоенного до утроенного потенциала ионизации. Эти соображения говорят против вышеупомянутой трактовки критического потенциала 20—22 V. Скорее следует предположить, что при достижении этого потенциала появляется новый механизм образования активных центров.

Правда, в литературе [1] есть указания, что при ионизации O_2 отмечается селективный максимум потери энергии, отвечающий потенциалу ионизации O_2. Однако расхождение удвоенного значения потенциала ионизации O_2 и найденного в наших опытах критического потенциала 20—22 V лежит за пределами возможных ошибок опыта.

Область значений энергии электронов, лежащая дальше удвоенного критического потенциала 16—18 V, не обнаруживает признаков повышения кривой реакции, которое можно было бы истолковать как указание на повторные процессы типа 16—18 V. Это дает основание заключить, что при значениях энергии электронов $\geqslant 22$ V механизм реакции, характерный для критического потенциала 16—18 V, в значительной степени вытесняется механизмом типа 20—22 V. По аналогичным основаниям можно утверждать, что при достаточно высоких значениях энергии бомбардирующих электронов механизм реакции, соответствующий критическому потенциалу 10—12 V, в какой-то мере подавлен. Однако это утверждение ослабляется тем обстоятельством, что скорость реакции, когда она идет по типу 12 V, мала.

Ионизационные потенциалы O_2 и SO_2 имеют, как известно, следующие значения. Для O_2: при 13 V появляются O_2^+-ионы, при 16,9 V — возбужденные O_2^+-ионы; при 19,5 V происходит ионизация, сопровождаемая диссоциацией $O + O^+$. Для SO_2: при 13,5 V появляются SO_2^+-ионы, при 16,5 — $SO^+ + O$, при 22,5 V — $S^+ + O + O$.

Таким образом, вблизи каждого из трех найденных критических потенциалов реакции располагаются ионизационные потенциалы как O_2, так и SO_2. Точность опытов, учитывая возможные источники ошибок, не позволяет разделить влияние на ход реакции каждого из двух энергетически близких процессов.

Контрольные опыты

Как было показано, размеры прибора и величина давления были таковы, что только небольшая доля возбужденных молекул долетала до поверхности электродов, не испытав столкновения с другими молекулами. Следовательно, трудно ожидать, что наблюденная большая скорость реакции обусловлена наличием медной фольги. Тем не менее для проверки были поставлены опыты с прибором такого же устройства, но с заменой меди платиной. Эти опыты подтвердили общую картину, хотя в силу побочных обстоятельств их нельзя было использовать для нахождения точных значений критических потенциалов реакции. В качестве подобных же контрольных опытов могут рассматриваться и описанные выше предварительные опыты с прибором без добавочного цилиндрического электрода.

В приборе с платиновым добавочным электродом был произведен также следующий опыт. Смесь O_2 и SO_2 в стехиометрическом соотношении подвергалась электронной бомбардировке при потенциале на сетке 25 V. Через каждые три минуты бомбардировка прерывалась, ток накала выключался и посредством вымораживания жидким воздухом определялось соотношение конденсируемой и неконденсируемой частей смеси. Измерения показали, что в начальной стадии опыта кислорода затрачивается больше, чем следовало бы при обнаруженном изменении давления. Это говорит о том, что продукты реакции частично уходят из объема. Это находит подтверждение в том, что в ряде опытов уменьшение давления в реакционном пространстве превышает одну треть, чего не могло бы быть, если бы продукты реакции полностью оставались в объеме. В дальнейшем количество неконденсируемой части, проходя через минимум, начинает возрастать и в конечной стадии неконденсируемая часть оказывается больше количества кислорода в начале опыта. Это дает основание предположить, что образующееся SO_3 подвергается разложению в условиях электронной бомбардировки. Более детальное выяснение этой стороны эксперимента должно опираться на специальное исследование реакции разложения SO_3 под действием электронных ударов.

Выводы

Найдены критические потенциалы реакции в интервалах 10—12 V, 16—18 V и 20—22 V.

Ход кривой скорости реакции в зависимости от энергии электронов позволяет заключить, что: 1) критический потенциал 20—22 V не является удвоенным критическим потенциалом 10—12 V, а соответствует появлению нового механизма реакции; 2) при достижении каждого следующего критического потенциала появляющийся новый механизм образования активных центров в значительной степени вытесняет механизмы, соответствующие более низким критическим потенциалам.

Вблизи каждого из найденных критических потенциалов располагаются ионизационные потенциалы как SO_2, так и O_2.

Институт физики
Московского государственного
университета
Всесоюзный теплотехнический институт
им. Ф. Дзержинского
Москва

Поступила
22.III.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Кальман и Б. Розен, Успехи физич. наук, 12, 105, 1932.

К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОТ РАДИУСА КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

В. Мартынов

Вопрос о том, зависит ли поверхностное натяжение от кривизны поверхности раздела, являлся предметом ряда экспериментальных и теоретических исследований. Укажем, например, на попытку доказать, что «при некоторой определенной температуре поверхностное натяжение чистых жидкостей в сосуществовании с их насыщенным паром не зависит от кривизны переходного слоя» [1]. С другой стороны, высказывались и такие соображения: «поверхностное натяжение чрезвычайно маленьких частиц значительно отличается от поверхностного натяжения фазы в макрообъемах» [2]. Горбачев [3] из чисто геометрических соображений вывел зависимость между поверхностным натяжением σ и радиусом кривизны поверхности раздела r_k в следующей форме:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + K \frac{r_m}{r_k}\right), \tag{1}$$

где σ_0 — поверхностное натяжение над плоской поверхностью раздела;
r_m — радиус молекулы жидкости;
K — эмпирическая константа, характерная для каждой жидкости.

Уравнение (1) справедливо лишь при условии, когда $Kr_m \ll r_k$; в других случаях оно весьма приближенно, что будет показано ниже.

На основании известного термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_0 = \left(\frac{\partial v}{\partial o}\right)_p \tag{2}$$

и соответствующих экспериментальных данных Линде [4] можно утверждать, что в общем случае при изменении удельной поверхности раздела (разумеется, при постоянной массе системы) объем системы будет также изменяться. Это связано с различием плотности в поверхностном (переходном) слое и объемной фазе.

Если рассматривать жидкости на границе с собственным паром и обозначить через ρ_n плотность поверхностного слоя как усредненную величину по толщине δ, то посредством простых расчетов получим

$$\frac{\partial v}{\partial o} = A\delta, \tag{3}$$

где $A = 1 - \frac{\rho_n}{\rho_0}$ ρ_0 — плотность объемной фазы.

Так как при диспергировании объем системы изменяется, то изменение свободной энергии этой системы при данном процессе равно

$$\left(\frac{\partial F}{\partial o}\right)_T = -PA\delta. \tag{4}$$

Здесь P — сумма внешнего и внутреннего давления.

Если поверхность искривлена, то к внешнему давлению присовокупляется и капиллярное, так что

$$\sigma = \sigma_0 + P_k A\delta \tag{5}$$

(P и P_k имеют одно направление, если радиус кривизны поверхности положителен).

При определении капиллярного давления так, как это дано самим Лапласом (геометрический метод), нет необходимости накладывать условие независимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности раздела. И тогда

$$\sigma = \sigma_0 \frac{r}{r - 2A\delta}, \tag{6}$$

где r — радиус кривизны поверхности (для простоты считаем главные радиусы кривизны равными друг другу).

Нетрудно видеть, что из (6) можно получить (1) посредством разложения (6) в ряд по степеням $\frac{2A\delta}{r}$, считая при этом $2A\delta \ll r$.

Отметим, что (1) получается непосредственно из (5), если в выражении для капиллярного давления применять не σ, а σ_0. Но тогда мы должны признать, что уравнение Лапласа не передает истинного значения капиллярного давления, а определяет лишь ту часть этого последнего, которая обусловливается постоянной величиной σ_0, характерной для плоской поверхности раздела. Кстати сказать, этого положения не учел Баккер [1], что и привело его к столь одностороннему выводу.

Из физических соображений следует, что положительный радиус кривизны не может быть меньше или равным $2A\delta$ (на границе жидкость—пар A всегда больше нуля), тогда как в отрицательной области он может принимать любое значение вплоть до нуля. Таким образом уравнение (6) должно ввести существенные коррективы в теорию капиллярной конденсации. Например, известное уравнение Кельвина примет вид:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2M\sigma_0}{RT\rho_0 (r - 2A\delta)}, \tag{7}$$

а уравнение Лапласа для выражения капиллярного давления

$$P_k = \frac{2\sigma_0}{r - 2A\delta}. \tag{8}$$

Следует отметить, что такие факты, как резкое возрастание скорости испарения малолетучих частиц (капельки ртути. твердые тела и др.) с увеличением дисперсности (5) легко могут быть объяснены с помощью (7), тогда как обычное уравнение Кельвина не в состоянии количественно описать экспериментальные данные (5). (Зависимость скорости испарения частицы более сильно выражена, чем то соответствует повышению упругости пара, вследствие кривизны поверхности, определяемой обычным уравнением Кельвина).

Представляет интерес определить порядок величины δ. Если допустить, что $r \gg 2A\delta$, то константа в уравнении (1) равна $4A\alpha$ (α — число молекулярных слоев в переходном слое). Горбачев дает для воды при 0° С значение $K = 7{,}7$. Положив $2\rho_n = \rho_0$ (6), получим $\alpha = 3{,}85$, т. е. поверхностный слой воды при 0° на границе с воздухом состоит из ~ 4 молекул.

В заключение следует отметить, что, рассматривая границу раздела жидкость—жидкость и используя предыдущий метод рассуждения, найдем:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{r}{r - 2(A_1\delta_1 + A_2\delta_2)}. \tag{9}$$

Здесь A_1 и A_2, а также δ_1 и δ_2 относятся соответственно к той и другой граничащей жидкой фазе. В общем случае A_1 и A_2 имеют взаимно противоположный знак, что зависит от природы жидкости, так что могут быть случаи для определенной пары жидкостей (вода-эфир, вода-хлороформ), когда $A_1\delta_1 + A_2\delta_2 < 0$ и тогда вместо возрастания σ с уменьшением r, будет осуществляться обратная зависимость.

Институт авиационных
топлив и масел
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, Leipzig, 1928. 434.
2. А. В. Думанский, Лиофильность дисперсных систем, Воронеж, 1940, стр. 5.
3. S. Gorbatschew, Kol. Z., 75, 263, 1935; С. В. Горбачев, Изв. Ак. Наук СССР, серия химич., вып. 5, 843, 1936.
4. Lynde, Phys. Rev., 22, 181, 1906.
5. Уайтлоу-Грей и Паттерсон, Дым, перевод с англ. ОНТИ, 1934, стр. 146.
6. Я. И. Герасимов, Ученые записки МГУ, вып. 86, кн. 2, стр. 78, 1946.

ТОРМОЖЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ДИИЗОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА И АМИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ИНГИБИТОРАМИ

М. Б. Нейман, В. А. Молодовский и Г. А. Богдарин

На механизм действия ингибиторов в процессах окисления имеются различные взгляды. Например, Христиансен [2], исходя из цепной теории окисления, считает, что действие ингибиторов сводится к обрыву цепей. Муро и Дюфресс [3], отрицая цепной характер реакций самоокисления, объясняют действие ингибиторов взаимодействием их с образующимися при окислении мольоксидами, в результате чего снова освобождается молекулярный кислород.

Совершенно иные точки зрения на механизм действия ингибиторов были высказаны Рейффом [4] и Бейли [5].

Рейфф считает, что процесс самоокисления катализируется стенками сосуда. Согласно Рейффу ингибиторы, адсорбируясь на стенках сосуда, действуют как яды катализатора.

По теории Бейли процесс самоокисления идет только на поверхности раздела жидкость — газ. Действие ничтожных количеств ингибитора он объясняет образованием адсорбционного слоя ингибитора на поверхности жидкости.

Настоящая работа была предпринята с целью изучения действия различных ингибиторов на процесс окисления диизопропилового эфира и амиленовой фракции.

1. МЕТОДИКА РАБОТЫ

Диизопропиловый эфир сначала обрабатывался 20%-ным водным раствором NaOH, затем, после промывки водой, сушился металлическим натрием и перегонялся в атмосфере азота. Для исследования отбиралась фракция с температурой кипения 68—70° С.

Амиленовая фракция (продукт пиролиза керосина) имела температуру кипения 25—42° С, перед опытом она подвергалась перегонке.

Вещества, применяемые в качестве ингибиторов, были взяты из числа химически чистых реактивов и поэтому дополнительной очистке не подвергались, за исключением гидрохинона и гидразобензола. Последние перед употреблением перекристаллизовывались.

Опыты с диизопропиловым эфиром производились на установке, устройство и работа которой описаны в нашей предыдущей работе [6].

Проведение опытов с амиленовой фракцией состояло в следующем. В калориметрическую бомбу помещалось 25 мм свежеперегнанной амиленовой фракции, затем бомба плотно закрывалась крышкой, после чего в нее впускалось дополнительное количество кислорода до нужного давления. Подготовленная таким образом бомба помещалась в разогретый термостат. С этого момента начиналось наблюдение за ходом процесса окисления по изменению давления и отсчитывалось время опыта.

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПЕРИОДА ИНДУКЦИИ

Как известно, периодом индукции называется промежуток времени, в течение которого происходит медленное развитие процесса.

Михайлова и Нейман [1] установили, что зависимость периода индукции от температуры выражается формулой:

$$\tau e^{-\frac{\gamma}{T}} = \text{const}. \qquad (1)$$

Здесь τ — период индукции, γ — коэффициент, зависящий от природы окисляемого вещества, T — абсолютная температура.

При нашей методике работы величина периода индукции, найденная непосредственно из опыта, не является точной, так как в начале опыта, пока происходит прогрев прибора, процесс окисления идет при более низкой температуре и, следовательно, более медленно.

Вычисление истинного периода индукции нами производилось следующим методом. Согласно формуле (1) период индукции при температуре T равен

$$\tau = Ce^{\frac{\gamma}{T}}, \tag{2}$$

а при температуре T_0

$$\tau_0 = Ce^{\frac{\gamma}{T_0}}. \tag{3}$$

Отношение периодов индукции, а равно и их приращений равняется

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{\Delta\tau_0}{\Delta\tau} = e^{-\frac{\gamma(T_0-T)}{T\cdot T_0}}. \tag{4}$$

Отсюда

$$\Delta\tau_0 = e^{-\frac{\gamma(T_0-T)}{T\cdot T_0}}\cdot\Delta\tau. \tag{5}$$

При $T < T_0$ множитель $e^{-\frac{\gamma(T_0-T)}{T\cdot T_0}}$ всегда меньше единицы. Следовательно, элемент времени $\Delta\tau$ при T эквивалентен более короткому элементу времени $\Delta\tau_0$ при T_0.

Весь период индукции τ_0 будет равен $\Sigma\Delta\tau_0$ или

$$\tau_0 = \Sigma e^{-\frac{\gamma(T_0-T)}{T\cdot T_0}}\Delta\tau. \tag{6}$$

Величина $e^{-\frac{\gamma(T_0-T)}{T\cdot T_0}}$ является некоторой функцией времени, так как за период прогрева прибора температура реагирующих веществ изменяется от комнатной до T_0 постепенно. Поэтому, полагая $e^{-\frac{\gamma(T_0-T)}{T\cdot T_0}} = F(t)$ и заменяя сумму интегралом, преобразуем формулу (6) к виду:

$$\tau_0 = \int F(t)\,dt. \tag{7}$$

Далее, вычисляя интеграл в пределах от 0 до t_1, где 0 соответствует началу опыта, а t_1 — началу быстрого окисления, получим значение истинного периода индукции.

Вычисление интеграла мы производили графически. Для этого сначала строили кривую изменения давления по времени для каждого опыта. На рис. 1 приведена в качестве примера кривая *1*, отвечающая опыту при $T = 100°$ С и $P = 6$ ата. Здесь участок A соответствует периоду прогрева прибора, а участок B — началу быстрого окисления.

Затем по полученной кривой и по кривой 2, изображающей зависимость суммарного давления газов от температуры, находим значение температуры реагирующих веществ для каждой точки участка A. Наконец, по формуле $F(t) = e^{-\frac{\gamma(T_0-T)}{T\cdot T_0}}$ вычисляем соответствующие значения функции $F(t)$.

Полученные нами результаты изображены на рис. 2.

Кривая *1* изображает изменение температуры реагирующих веществ по времени, а кривая *2* — соответствующее изменение функции $F(t)$. Заштрихованная площадь на рис. 2 равна искомому периоду индукции τ_0.

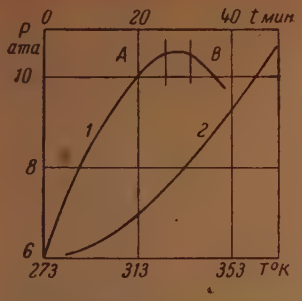


Рис. 1. Изменение давления в зависимости от времени при окислении амиленовой фракции при 100° С и начальном давлении 6 ата (кривая *1*, верхняя шкала) и зависимость суммарного давления в реакционном сосуде от температуры термостата (кривая *2*, нижняя шкала)

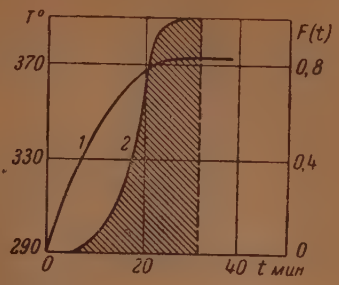


Рис. 2. Изменение температуры в реакционном сосуде (кривая *1* левая шкала) и изменение значения функции $F(t)$ в зависимости от времени (кривая *2*, правая шкала)

Зависимость давления газов от температуры, изображенная на рис. 1 (кривая *2*), определялась специальными опытами при заполнении бомбы азотом. Коэффициент γ, входящий в формулу (1), для случая окисления амиленовой фракции равен 10 000 кал/моль.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

а. Торможение окисления диизопропилового эфира

Диизопропиловый эфир с добавкой ингибитора в количестве 0,01% по весу окислялся кислородом при начальном парциальном давлении последнего 575 мм и температуре термостата 40° С. В качестве ингибиторов были исследованы гидрохинон, пирогаллол, пирокатехин, резорцин, α- и β-нафтолы, изопропиловый спирт, гидразобензол и скипидар. Наблюдение за ходом процесса окисления производилось как по изменению давления, так и по накоплению образующихся перекисей. Количество последних определялось иодометрическим методом [7]. Результаты опытов изображены на рис. 3 и 4. На рис. 3 приведены кинетические кривые окисления чистого эфира и эфира с добавкой ингибиторов. По оси ординат отложено уменьшение давления в миллиметрах, а по оси абсцисс — время от начала опыта в часах. На рис. 4 показано изменение количества образующихся перекисей в зависимости от продолжительности окисления. По оси ординат отложено количество перекисей в мл 0,01 *N* $Na_2S_2O_3$ на 1 мл окисленного эфира, а по оси абсцисс — продолжительность окисления в часах.

Из полученных результатов видно, что окисление диизопропилового эфира в присутствии ингибиторов начинается без периода индукции, так же как и окисление чистого эфира. Все исследованные нами ингибиторы, за исключением скипидара, предотвращают образование перекисей.

Примесь же скипидара, наоборот, не только не предотвращает, но даже способствует образованию и накоплению перекисей.

На скорость окисления эфира исследованные ингибиторы оказывают незначительное действие: одни из них — резорцин, изопропиловый спирт,

пирокатехин, α- и β-нафтолы — несколько тормозят окисление, другие — пирогаллол, гидрохинон, гидразобензол и скипидар — напротив, несколько увеличивают скорость окислительной реакции.

6. Окисление амиленовой фракции

Опыты по окислению амиленовой фракции производились при температурах 65, 78 и 100° С и начальном давлении кислорода 2, 3, 4, 5 и 6 ата.

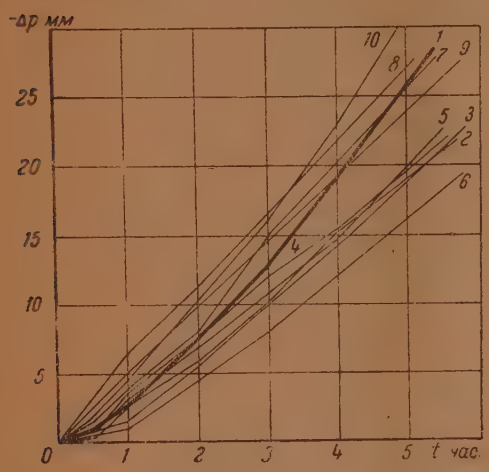


Рис. 3. Падение давления, как функция времени, при окислении диизопропилового эфира: *1* — без ингибитора; *2* — с изопропиловым спиртом; *3* — с пирокатехином; *4* — с α-нафтолом; *5* — с β-нафтолом; *6* — с резорцином; *7* — с гидрохиноном; *8* — с гидразобензолом, *9* — с пирогаллолом; *10* — со скипидаром. Опыты производились при 40° С и начальном давлении кислорода 575 мм. Концентрации ингибиторов 0,01 % по весу

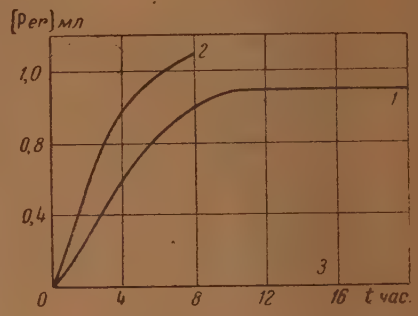


Рис. 4. Кинетика накопления перекисей при окислении диизопропилового эфира кислородом при 40° С. *1* — без ингибиторов; *2* — со скипидаром; *3* — в присутствии остальных исследованных ингибиторов. Концентрация ингибиторов 0,01 %

Во всех случаях заметная скорость реакции наблюдалась лишь после некоторого периода индукции. На рис. 5 приведены в качестве примера кинетические кривые, изображающие изменение давления во времени при начальном $P = 6$ ата. Рост давления в начале опыта объясняется прогревом прибора.

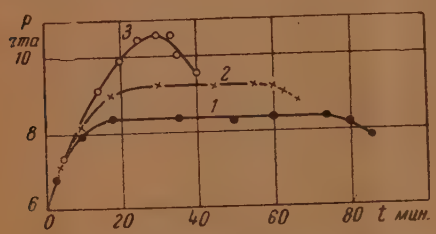


Рис. 5. Изменение давления по времени при окислении амиленовой фракции кислородом при начальном давлении 6 ата. Кривые *1*, *2* и *3* соответствуют температурам 65, 78 и 100° С

Как было отмечено выше, при данной методике работы время от начала опыта до начала быстрого окисления не может служить мерой периода индукции, так как во время прогрева прибора процесс окисления идет более медленно. Поэтому точное значение периода индукции для каждого

опыта нами вычислялось по вышеописанному методу. Значения найденных периодов индукции сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость периода индукции при окислении амиленовой фракции от температуры при 6 ата

		Температура, °С		
		65	78	100
τ мин.	опытн.	75	56	32
	испр.	64	42	15

Таблица 2

Зависимость периода индукции при окислении амиленовой фракции от давления при 100° С

		Давление в ата			
		2	4	5	6
τ мин.	опытн.	42	37	34	32
	испр.	30	22	17	15

Как видно из таблиц, с повышением температуры и давления период индукции уменьшается.

Коэффициент γ, необходимый для вычисления точного периода индукции, определялся по наклону прямой рис. 6, изображающей зависимость

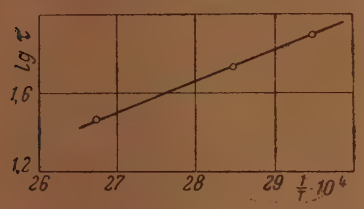


Рис. 6. Зависимость периода индукции реакции окисления амиленовой фракции от температуры в координатах $\lg \tau$ и $\frac{1}{T}$.

неисправленного периода индукции от температуры в координатах $\lg \tau$ и $\frac{1}{T}$. Значение коэффициента γ оказалось равным 10 000 кал/моль.

Исходя из полученных данных, легко вычислить период индукции при обычных условиях окисления. Для этого сначала методом графической интерполяции [8] находим период индукции при данной температуре и интересующем нас давлении, затем по формуле (1) вычисляем период индукции при интересующей нас температуре.

В данном случае ожидаемый период индукции окисления амиленовой фракции при $T = 20°$ С и $P = 1$ ата получился равным 84 часа, или 3,5 суток.

в. Торможение окисления амиленовой фракции

Целью этой серии опытов является изучение тормозящего действия различных ингибиторов на окисление амиленовой фракции в начальной стадии процесса, т. е. во время периода индукции.

В качестве ингибиторов были исследованы фенол, α-нафтол, резорцин, гидрохинон и монобензил-*p*-аминофенол. Опыты производились при температуре 100° и начальном давлении кислорода 6 ата. Концентрация ингибитора во всех опытах была 1 г/л. Полученные результаты изображены на рис. 7 в координатах *p* и *t*.

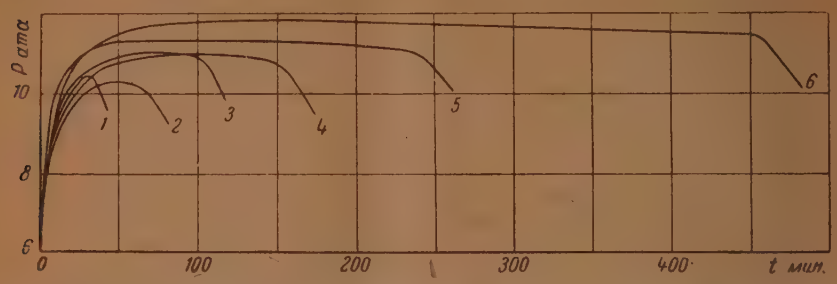


Рис. 7. Изменение давления при окислении амиленовой фракции при 100° С и начальном давлении 6 ата: *1* — без ингибритора, *2* — с фенолом, *3* — с гидрохиноном, *4* — с резорцином, *5* — с нафтолом, *6* — с монобензил-*p*-аминофенолом. Концентрация ингибито ов 1 г/л

Из рисунка видно, что тормозящее действие ингибиторов в сильной степени зависит от их химической природы. Из исследованных нами веществ лучшим по эффекту торможения оказался монобензил-*p*-аминофенол. Период индукции окисления амиленовой фракции в присутствии 0,1% монобензил-*p*-аминофенола увеличился от 12 до 430 мин., тогда как в присутствии 0,1% фенола — только до 40 мин. Гидрохинон, резорцин и α-нафтол по своим ингибитирующим свойствам занимают среднее положение.

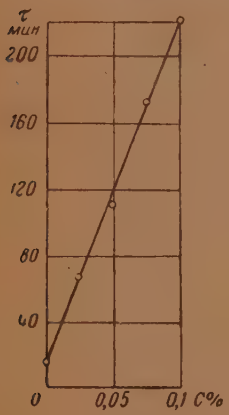


Рис. 8. Зависимость периода индукции реакции окисления амиленовой фракции от концентрации α-нафтола. Опыты производились при 100° С и начальном давлении 6 ата

г. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора

Михайлова и Нейман [1], изучая окисление крекинг-бензина, нашли, что зависимость периода индукции от концентрации ингибитора может быть выражена формулой

$$\tau = \tau_0 + kC. \qquad (8)$$

Здесь τ_0 — период индукции при окислении без ингибитора, k — коэффициент пропорциональности и C — концентрация ингибитора в процентах.

Правильность этой формулы нами была проверена на примере окисления амиленовой фракции в присутствии α-нафтола. Опыты производились при температуре 100° С и начальном давлении кислорода 6 ата. Полученные результаты изображены на рис. 8 в координатах τ и C. Как видно из указанного рисунка, период индукции с увеличением концентрации ингибитора растет по линейному закону, что подтверждает правильность формулы (8).

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучая окисление диизопропилового эфира в присутствии различных ингибиторов, мы установили, что все исследованные нами вещества не

оказывают заметного действия на ход процесса. Окисление эфира в присутствии ингибитора происходит так же, как и чистого эфира — без периода индукции и с той же скоростью.

Эти результаты легко могут быть объяснены, если, исходя из теории Христиансена, предположить, что тормозящее действие ингибиторов состоит в обрыве реакционной цепи. По Христиансену, скорость цепной реакции в присутствии ингибитора равна

$$W = \frac{n_0}{\beta + kC}; \tag{9}$$

Здесь n_0 — число начальных активных центров, β — вероятность обрыва цепи, k — коэффициент пропорциональности, C — концентрация ингибитора.

Из приведенной формулы видно, что эффективность тормозящего действия ингибитора зависит от величины β. Чем больше вероятность обрыва или чем короче длина реакционной цепи (длина цепи обратно пропорциональна вероятности обрыва), тем меньшее влияние будет оказывать ингибитор.

Следовательно, отсутствие тормозящего действия ингибиторов на окисление диизопропилового эфира указывает на то, что в данном случае мы имеем дело с реакцией, характеризующейся очень короткой длиной цепи.

Результаты наших исследований по окислению амиленовой фракции также могут быть истолкованы с точки зрения цепной теории отрицательного катализа.

Из данных наших опытов видно, что быстрое окисление амиленовой фракции во всех случаях наблюдалось лишь после некоторого периода индукции, причем продолжительность последнего в сильной степени зависит от присутствия ингибитора.

Следовательно, в соответствии с теорией Христиансена мы должны предположить, что реакция окисления амиленовой фракции имеет длинную цепь, т. е. β очень мало, ибо только в этом случае добавка малых количеств ингибитора может оказать заметное тормозящее действие, увеличивая вероятность обрыва цепи.

Длину реакционной цепи можно ориентировочно оценить следующим путем.

Из работы Михайловой и Неймана [1] известно, что скорость цепной реакции изменяется обратно пропорционально периоду индукции

$$W\tau = A = \text{const}. \tag{10}$$

Поэтому формулу (9) можно представить в следующем виде:

$$\tau = \frac{A\beta}{n_0} + \frac{Ak}{n_0} C. \tag{11}$$

Полагая $\frac{A\beta}{n_0} = a$, $\frac{Ak}{n_0} = b$ и разделив второе равенство на первое, получим:

$$\nu = \frac{1}{\beta} = \frac{b}{ak}. \tag{12}$$

Здесь ν — длина реакционной цепи.

Из формулы (11) видно, что зависимость τ от C — линейная. Значения коэффициентов a и b можно найти графически по величине отрезка на оси ординат и по наклону прямой.

Зависимость τ от C для случая окисления амиленовой фракции в присутствии α-нафтола по данным наших опытов изображена на рис. 8. Из последнего находим, что $a = 15$, $b = 2070$.

Подставляя найденные значения коэффициентов a и b в формулу (12) и принимая в первом приближении $k = 1$, получим:

$$\nu \cong \frac{2070}{15} \cong 140.$$

Это число одного порядка с величиной, найденной Михайловой и Нейманом [1] для длины цепи при окислении крекинг-бензина.

ВЫВОДЫ

1. На окисление диизопропилового эфира ингибиторы не оказывают заметного торомозящего влияния.

2. Период индукции окисления амиленовой фракции уменьшается с повышением температуры и давления и возрастает с увеличением концентрации ингибитора.

Кафедра физической химии
Горьковского государственного
университета

Поступила
21.VI.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Михайлова и М. Б. Нейман, ЖОХ, **6**, 821, 1936.
2. J. A. Christiansen, J. Phys. Chem., **28**, 145, 1924.
3. C. Moureu et C. Dufraisse, C. R., **185**, 1545, 1927.
4. O. Reiff, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1893, 1926.
5. K. C. Bailey, J. Chem. Soc., 420, 1931.
6. В. А. Молодорский и М. Б. Нейман, Журн. физ. хим., **23**, 30, 1949.
7. К. И. Иванов, ЖОХ, **6**, 473, 1936.
8. А. Виньерон, Обработка результатов физико-химических наблюдений, ОНТИ, 1936.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ МЕДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Н. Д. Томашов, Г. П. Синельщикова и М. А. Веденеева

Медистые стали, содержащие добавки меди в количестве 0,2—1%, получили широкое распространение. Первым русским исследователем медистых сталей был В. Н. Липин, указавший еще в 1895 г. на ряд положительных сторон легированной медью стали [1].

Основное достоинство медистых сталей заключается в том, что наряду с их хорошими механическими качествами и технологическими свойствами и их большой доступностью они имеют в ряде условий заметно бо́льшую коррозионную устойчивость, по сравнению с аналогичными сталями, не содержащими меди [2—8].

Присадка меди влияет на повышение коррозионной устойчивости стали весьма специфическим образом.

Из данных о коррозии медистых сталей следует, что относительно большей устойчивостью медистые стали обладают только, когда коррозионный процесс протекает при достаточно интенсивной аэрации и отсутствии хлор-ионов или других разрушающих пленку анионов.

Для объяснения коррозионной устойчивости медистых сталей было выдвинуто несколько теорий.

Согласно одной из них, защитное действие меди объясняется тем, что медь связывает имеющуюся в железе серу в более устойчивую сернистую медь. Имеющееся в безмедистых сталях неустойчивое сернистое железо или сернистый марганец разлагаются при действии кислых электролитов с образованием сероводорода, который и стимулирует развитие коррозионного процесса на безмедистых сталях.

По другой теории, имеющей наибольшее распространение, повышенная коррозионная устойчивость медистых сталей объясняется более плотной структурой и более прочной связью с металлом окислов железа, образующихся на медистых сталях. Некоторые исследователи полагают, что мелкодисперсная медь, вторично выделяющаяся на поверхности корродирующего металла, вследствие катодной реакции деполяризации, окисляясь, дает затем подслой из окислов меди, обладающих более защитными свойствами, чем обычный слой ржавчины [8].

Эванс считает [6], что благодаря тонкому распределению вторичных выделений меди, ржавчина в результате взаимодействия анодных и катодных продуктов реакции, образуется в непосредственной близости от анодных участков и поэтому обладает большими защитными свойствами и лучше удерживается на металле.

Шултин и Артамонов [9] предполагают, что пониженная скорость коррозии определяется вторичным выделением меди на активных участках (на дне пор) и сводится, следовательно, к их чисто механической изоляции от реакционной среды.

Рассмотрение экспериментальных фактов показывает, однако, недостаточность существующих теорий. Например, согласно первой теории, объясняющей устойчивость медистых сталей связыванием серы в более устойчивую сернистую медь, сравнительно большая устойчивость медистых сталей должна бы наблюдаться при их испытании в кислотах, так как только в этих условиях можно ожидать разложения сернистых соединений железа или марганца и реализации ускоряющего влияния на коррозию сероводорода. В действительности это не наблюдается; в кислотах преимущества медистых сталей менее ощутимы.

Ряд экспериментальных фактов противоречит и второй теории. Нами были поставлены наблюдения за скоростью появления и развития ржавления образцов медистой и безмедистой стали в условиях их переменного погружения (на колесе Гарднера) в водопроводную воду. Оказалось, что медистая сталь значительно медленнее корродирует и в начальный период. Уже через 6 час. испытания образцы безмедистой стали покрылись зеленоватыми хлопьями гидрата закиси железа, тогда как медистая сталь имела еще совсем чистую поверхность. В этом случае защитное действие более плотной структуры ржавчины, разумеется, не может быть привлечено к объяснению большей устойчивости медистых сталей.

Третья теория исходит из маловероятного предположения о том, что вторичное выделение меди имеет место на активных (анодных) местах поверхности. Наиболее вероятным будет выделение меди на некорродирующих, катодных участках. Кроме того, из этой теории, так же как, впрочем, и из двух предыдущих, не вытекает с достаточной очевидностью необходимость для проявления повышенной устойчивости медистых сталей отсутствия хлор-ионов или достаточно большой скорости аэрации корродирующей поверхности.

Предлагаемый электрохимический механизм коррозионной устойчивости медистых сталей

В результате анализа литературных экспериментальных данных, а также данных по испытанию коррозии медистых сталей, проведенных в Лаборатории коррозии Московского института стали, нами был предложен новый механизм явления уменьшения коррозии стали при введении в нее меди.

Этот механизм связывает повышенную устойчивость медистых сталей с тем, что выделяющаяся на поверхности железа (за счет вторичного электролитического выделения) мелкодисперсная медь, являясь весьма эффективным катодом, будет, при подходящих условиях, способствовать появлению на железе анодной пассивности.

Вторичное выделение меди на поверхности корродирующей медистой стали является экспериментальным фактом. Доказано не только присутствие элементарной меди под слоем ржавчины при длительной коррозии медистой стали, но и наличие меди в тонкой пленке с интерференционным окрашиванием, образующейся на оверхности медистой стали в самый начальный период ее коррозии в дестиллированной воде [8].

Необходимые условия для возникновения анодной пассивности железа при работе пары медь — железо в настоящее время достаточно хорошо известны. В первую очередь это будет повышение концентрации окислителя (в частном случае кислорода) у поверхности анода и катода и отсутствие активирующих пассивную пленку ионов, вроде хлор-иона.

Все известные особенности коррозии медистых сталей хорошо объясняются предлагаемым электрохимическим механизмом торможения скорости коррозионного процесса.

Иллюстрация механизма коррозии медистой стали на коррозионной диаграмме

Коррозионная диаграмма(о методах построения коррозионных диаграмм и их анализе см. [10, 11]) позволяет с большой наглядностью пояснить механизм происходящих процессов (рис. 1).

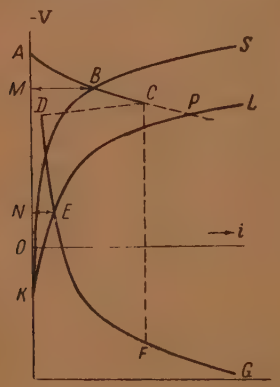


Рис. 1. Коррозионная диаграмма для пояснения электрохимического механизма меньшей скорости ржавления медистой стали; *ABCDEFG* — анодная поляризация железа; *KBS* — катодная поляризация (для микрокатодов безмедистой стали); *KEPL* — катодная поляризация (для микрокатодов медистой стали)

ABCDEFG — кривая анодной поляризации железа. На участке *ABC* идет анодная поляризация активного железа — переход в раствор двух-

валентных ионов железа. Этот участок указывает на сравнительно малую анодную поляризуемость активного железного электрода.

При достижении плотности тока и потенциала электрода, соответствующего точке C, если условия опыта подобраны надлежащим образом (наличие окислителей и отсутствие Cl′), наступает явление анодной пассивности. При этом сила тока в цепи резко падает* (точка D) и дальнейшая сильная поляризуемость (участок DEF) соответствует анодной поляризации пассивного железа. При достижении достаточно положительных потенциалов (при коррозионных процессах обычно не достигаемых) кривая снова идет полого (участок FG),что соответствует наступлению какого-то другого анодного процесса, например выделению кислорода.

KBS — кривая катодной поляризации за счет собственных катодов железа (в отсутствие выделений меди). Эта кривая указывает на сравнительно высокую катодную поляризацию. Пересечение кривой KBS и кривой анодной поляризации происходит на участке активного состояния железного электрода в точке B. Локальный ток, определяющий скорость коррозии стали в отсутствие меди, будет определяться отрезком MB. Для медистой стали в связи с вторичным выделением меди катодная эффективность будет значительно повышена. Катодная кривая для этого случая (кривая $KEPL$) указывает на значительно меньшую катодную поляризуемость. При достаточно малой катодной поляризуемости катодная кривая ($KEPL$), как показано на фигуре, не пересекается с участком активного состояния железа на анодной кривой ABC, но пересекается только с участком пассивного состояния (точка E). В этом случае локальный ток, определяющий скорость коррозии медистой стали, будет даваться отрезком NE и может, как видно из рисунка, иметь меньшую величину, чем локальный ток для безмедистой стали (отрезок MB), несмотря на увеличившуюся катодную эффективность медистой стали.

Нетрудно заметить, что при недостаточном увеличении катодной эффективности или при неудовлетворительных условиях наступления анодной пассивности (активный участок анодной кривой простирается до очень больших плотностей тока — кривая $ABCP$), с увеличением катодной поверхности будет происходить обычное увеличение локального тока (соответствующего, например, точке P), а следовательно, и скорости коррозии. Из диаграммы также следует, что если благодаря наступлению анодной пассивности железа повышенная устойчивость медистой стали имеет место, то измеряемый потенциал (определяемый ординатой точки E) будет значительно положительнее потенциала безмедистой стали (ордината точки B).

Степень катодного контроля** при этом значительно уменьшится и может даже наступить превалирование анодного контроля, как это и изображено на рисунке.

В условиях, когда анодная пассивность медистой стали не наступает и, следовательно, она не имеет повышенной устойчивости, потенциал ее сместится в положительную сторону незначительно (ордината точки P), характер контроля также изменится мало.

---

* Если поляризационная кривая снимается с наложением большого внешнего напряжения и введением в цепь больших добавочных омических сопротивлений, то такая система будет инертна по отношению к изменению тока при наступлении явления пассивности, и участок анодной кривой $CDEF$ не будет фиксироваться. Анодная кривая в этом случае будет искусственно упрощаться до кривой $ABCFG$.

** Как известно [11], соотношения между степенью катодного и анодного контроля будут определяться отношением смещений потенциалов для катодного и анодного процессов, например для безмедистой стали соотношением отрезков KM и MA.

Постановка опытов

Лучшим экспериментальным подтверждением предполагаемого механизма меньшей скорости ржавления медистых сталей было бы доказательство того, что могут быть осуществлены такие условия опыта (бо́льшая скорость подвода окислителя, отсутствие разрушающих пассивную пленку ионов), в которых железный электрод, находящийся в контакте с медным электродом, корродировал бы более медленно, чем такой же железный электрод, не находящийся в контакте с медью. Положительный исход подобного опыта давал бы однозначные подтверждения возможности предполагаемого механизма замедления ржавления стали в некоторых условиях при введении в нее меди.

Осуществить подобное моделирование удалось, однако, не сразу. При атмосферной коррозии медистой стали вследствие тонкости влажной пленки, под которой идет коррозия, доступ кислорода к катодам (Cu) и анодам (Fe) имеет почти неограниченную скорость. С другой стороны, благодаря тонкости распределения катодной фазы по анодной омическое сопротивление будет очень мало. Оба эти фактора будут благоприятствовать наступлению анодной пассивности.

При попытках моделирования подобного процесса на гальванопаре Cu — Fe при полном ее погружении в раствор оказалось довольно сложным осуществить при работе пары достаточно высокую скорость подачи кислорода к поверхности электродов. Омические сопротивления такой макромодели будут, кроме того, сравнительно велики, особенно при отказе от солевых растворов (пытаясь избежать в растворе большого содержания анионов, разрушающих пассивную пленку).

Все эти затруднения постепенно удалось преодолеть. Доказательство предполагаемого механизма было выполнено в трех последовательных этапах электрохимических исследований:

1. Исследование поляризационных кривых — анодных для железа, катодных для меди.
2. Установление закономерностей работы локального элемента медь—железо.
3. Определение сравнительной скорости коррозии образцов из стали медистой и немедистой.

Опыты проводились в следующих растворах:

1. 0,5 *N* и 0,01 *N* NaCl.
2. 0,5 *N* и 0,01 *N* Na_2SO_4.
3. 0,01 *N* Na_2SO_4 с добавками перекиси водорода: 0,005 *N*; 0,01 *N*; 0,1 *N* и 0,5 *N*, считая нормальность H_2O_2 по окислительному эквиваленту, равному 17 г.
4. 0,01 *N* Na_2SO_4 с добавками бихромата калия: 0,01*N*; 0,02 *N* и 0,2 *N*, принимая окислительный эквивалент $K_2Cr_2O_7$ равным 49 г.
5. Дестиллированная вода (однократной гонки) с добавками перекиси водорода: 0,005 *N*; 0,01 *N*; 0,1 *N* и 0,5 *N*.

Растворы хлористого натрия использовались только в предварительных опытах — для сравнения, так как установить в этих условиях интересующее нас явление анодной пассивности вследствие наличия хлор-иона, конечно, нельзя. Из этих соображений основные опыты были проделаны с растворами на основе 0,01 *N* Na_2SO_4 с указанными добавками окислителей H_2O_2 и $K_2Cr_2O_7$, а также в дестиллированной воде с добавками перекиси водорода.

Перекись водорода была взята из тех соображений, что, как было установлено в более ранних наших работах [11], этот окислитель, как катодный деполяризатор, аналогичен по своему действию кислороду воздуха. Хорошая же растворимость H_2O_2 в воде позволяет достигать значительно бо́льших концентраций окислителя в растворе, чем это возможно только за счет одной воздушной аэрации раствора.

Бихромат исследовался для сравнения, как окислитель-пассиватор, представляющий большой интерес в теории и практике коррозионной защиты.

Методика исследований

Снятие поляризационных кривых производилось на обычной потенциометрической установке (рис. 2).

Катодная и анодная кривые снимались раздельно. Вспомогательным электродом служила платина. Катодное и анодное пространство разделялось трубкой с набивкой из стеклянной ваты. Потенциалы измерялись (и везде далее приводятся в диаграммах) по отношению к 1 N каломельному электроду, имеющему потенциал по отношению к нормальному водородному равный +0,288 V. Капилляр, прижатый к поверхности

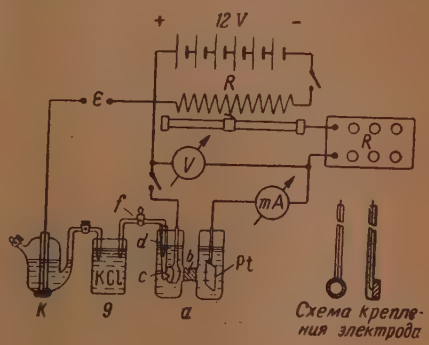


Рис. 2. Схема установки для снятия поляризационных кривых. a — сосуд для снятия поляризационных кривых; b — набивка из стеклянной ваты; c — исследуемый электрод; d — стеклянный капилляр; f — электролитический ключ с краном; g — промежуточный сосуд с 1N KCl; k — 1 N каломельный электрод; ε — потенциометр.

исследуемого электрода, и сосуд с 1 N KCl, служивший для погружения носика каломельного электрода, сообщались через соединительный ключ со шлифом, который во время измерения был закрыт.

Катодная кривая снималась только для меди (электролитическая медь), анодная для железа (железо — армко).

Образцы армировались в стеклянный держатель, как это указано на рис. 2 и более подробно описано в одной из наших работ [11], так что они могли быть перешлифованы после каждого опыта поляризации. После шлифовки на тонкой наждачной бархатной бумаге образцы тщательно промывались водой и высушивались сначала фильтровальной бумагой, а затем в эксикаторе. Рабочая поверхность образцов 2 см².

Исследование работы гальванической пары медь — железо проводилось на таких же образцах и в тех же растворах, как и снятие поляризационных кривых. Расстояние между работающими поверхностями в электролите равнялось 4 см. Электроды накоротко замыкались на миллиамперметр с сопротивлением, равным 48 Ω. Регистрировалось изменение силы тока пары во времени.

Сравнительные исследования коррозии медистых и безмедистых сталей. Для этих исследований специально была выплавлена сталь в высокочастотной печи. Вся загрузка стали в печи (около 8 кг) была разлита в два приема: половина без добавки меди и половина с добавкой меди. Это дало возможность получить две марки стали, различающиеся практически только по меди. Полученная сталь имела состав:

	C	Mn	Si	S	P	Cu
безмедистая	0,08	0,28	0,14	0,018,	0,024	0,10
медистая	0,07	0,21	0,065	0,020	0,022	0,84

Металл был прокован, а затем прокатан в полосы толщиной 1 мм.

В дальнейшем металл подвергался нормализации (засыпанным в чугунных стружках) при температуре 900° при часовой выдержке и медленном охлаждении. Поверхность прямоугольных образцов размером 40×25×1 мм защищалась и обрабатывалась аналогично двум первым опытам. Опыты производились путем полного погружения образцов (подвешивание на стеклянных крючках) в отдельные стаканчики с растворами в количестве 500 мл.

Для поддержания более постоянных условий во времени растворы во всех стаканчиках с установленными концентрациями окислителя менялись 2 раза в неделю.

В тех случаях, где изучалось влияние короткозамкнутого контакта стали с медью (без регистрации тока), железный и медный электрод с работающей поверхностью в 16 см² накоротко замыкались медной проволокой. Медная проволока и места ее контакта изолировались менделеевской замазкой. Расстояние между электродами в этом случае было 1 см.

Обсуждение результатов

Поляризационные кривые

Катодные кривые для меди в растворах NaCl (0,5 и 0,01 *N*) и в растворах Na_2SO_4 (0,5 и 0,01 *N*) были довольно близки друг к другу, они соответствовали процессу катодной деполяризации с небольшой скоростью доставки кислорода к электроду. Крутой подъем кривой в первой ее части — концентрационная поляризация вследствие замедленности диффузии кислорода. Пологий дальнейший ход кривой указывает на протекание катодного процесса выделения водорода (рис. 3 и 4).

Рис. 3. Кривые катодной поляризации меди в растворах NaCl

Характерны для железа в этих же растворах анодные поляризационные кривые (рис. 5 и 6). Анодная кривая для прямого хода показывает интересную аномалию: с увеличением плотности анодного тока потенциал анода разблагораживается. Обратный ход кривой или повторная анодная поляризация дают обычную для анодной кривой зависимость потенциала от плотности тока.

Такой ход кривых указывает, что:

1) блестящая поверхность железа, после указанной выше подготовки, оказывается пассивной (защитная пленка);

2) пассивная пленка на железе разрушается при анодной поляризации в растворах, содержащих хлор-ион или сульфат-ион.

Эти выводы важны для дальнейших заключений.

Характерные поляризационные кривые получились в растворе сульфата (0,01 *N*) при добавке в него окислителей — перекиси водорода и бихромата калия. На катодных кривых (для меди) при добавке перекиси водорода (фиг. 7) четко видна область предельного диффузионного тока (вертикальный ход кривых в средней части). Причем, как и следует ожидать, предельный диффузионный ток имеет величину, пропорциональную количеству добавленного окислителя. Первая добавка H_2O_2 в количестве 0,005 *N*

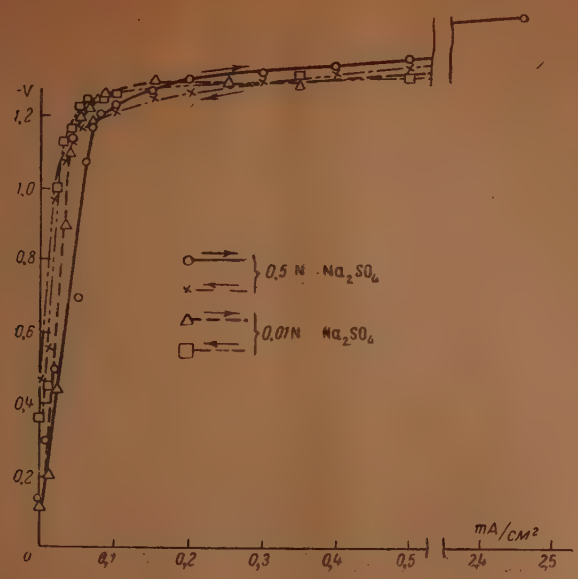


Рис. 4. Кривые катодной поляризации меди в растворах Na_2SO_4

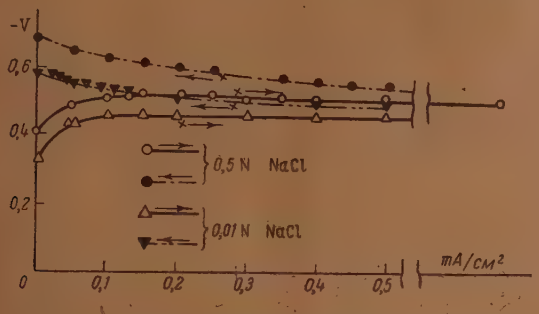


Рис. 5. Кривые анодной поляризации железа в растворах NaCl

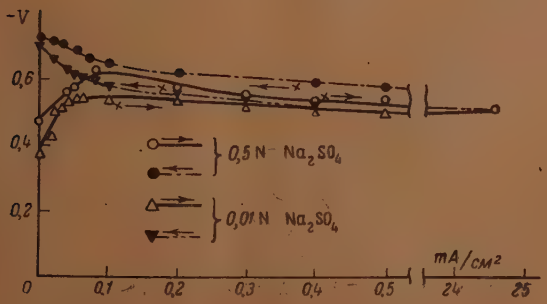


Рис. 6. Кривые анодной поляризации железа в растворах Na_2SO_4

дает увеличение предельного диффузионного тока по сравнению с воздушно-аэрированным раствором приблизительно в 5—6 раз. Эта величина вполне соответствует увеличению эквивалентной концентрации окислителя в растворе, которая для воздушно-аэрируемых растворов равна (за счет растворенного кислорода) около 0,001 N.

При добавлении перекиси водорода в бо́льших концентрациях (0,1 и 0,5 N) предельный ток при обследованных плотностях тока по указанной причине вообще не достигается.

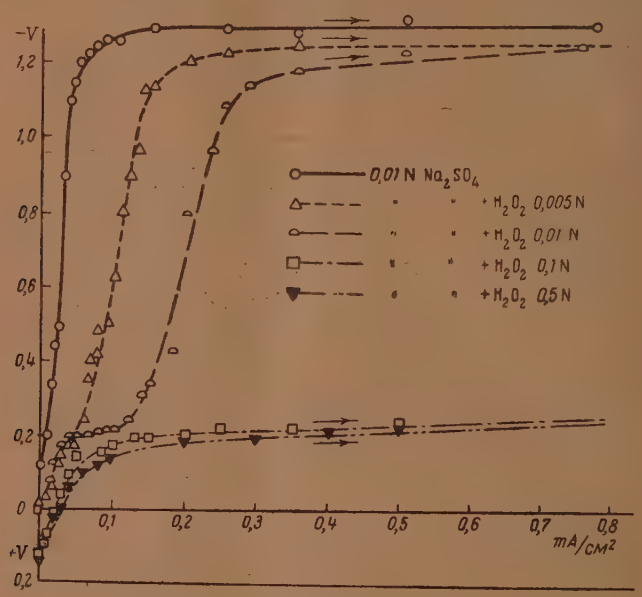


Рис. 7. Кривые катодной поляризации меди в 0,01 N $Na_2SO_4 + H_2O_2$

Из этих кривых следует, что добавление перекиси водорода, так же как и увеличение скорости подвода кислорода к катоду, увеличивает эффективность работы катода.

Анодные кривые (для железа) при добавке к раствору сульфата (0,01 N) перекиси водорода изменяются также вполне характерным и ожидаемым образом (рис. 8). Очень малая добавка перекиси водорода не пассивирует железа, скорее даже несколько его активирует (очевидно, благодаря развитию коррозионного процесса). Так, например, при добавке 0,005 N H_2O_2 начальный и конечный потенциал железа несколько более отрицательны, хотя вся кривая имеет тот же вид, что и без добавки перекиси водорода. Аномальное изменение потенциала имеется и при прямом ходе кривой, указывающее на разрушение пассивной пленки при анодной поляризации. Аналогичную кривую дают и большие добавки перекиси водорода (0,01 и 0,1 N). Однако для добавки 0,01 N начальный потенциал железа положительнее, чем начальный потенциал железа без добавки перекиси водорода, а при добавке 0,1 N H_2O_2 не наблюдается подъема кривой при обратном ходе, что указывает на некоторое пассивирование по мере уменьшения анодного тока.

При достаточно большой добавке перекиси водорода (0,5 N) начальный потенциал железа сильно положителен (около нуля по каломельному электроду или + 0,28 V по водородному). Увеличение анодного тока при этом не вызывает заметной активации электрода.

Отсюда следует такой важный для наших дальнейших рассуждений вывод.

При достаточном увеличении содержания окислителя (если концентрация разрушающих пассивность анионов не велика) железо пассивируется и может работать устойчиво пассивным анодом. В растворах бихромата катодные кривые (для Cu) несколько неожиданным образом оказались почти независимыми от добавок $K_2Cr_2O_7$ (рис. 9).

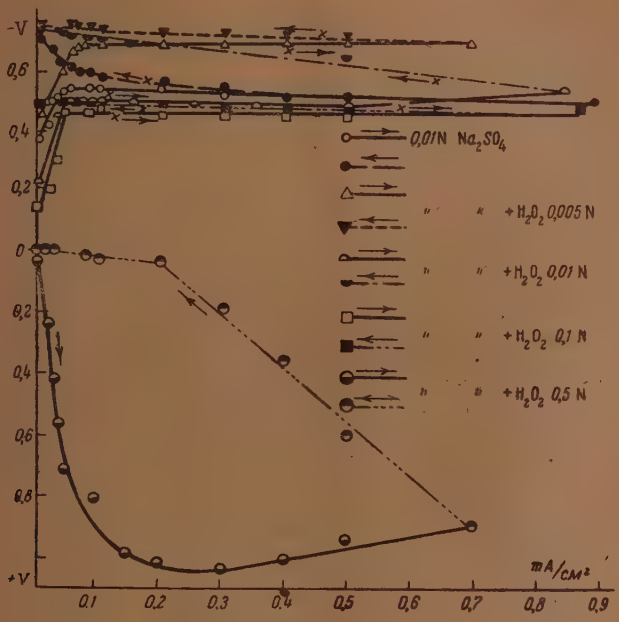


Рис. 8. Кривые анодной поляризации железа в 0,01 N $Na_2SO_4+H_2O_2$

Горизонтальный участок несколько снижался, что указывало на некоторое снижение потенциала выделения водорода. Это снижение, однако, вполне объясняется некоторым подкислением раствора с увеличением бихромата (являющегося, как известно, кислой солью) и, следовательно, закономерным снижением потенциала начала выделения водорода. Таким образом, вид поляризационных кривых показывает, что в исследованных условиях (обследованная область потенциалов, Cu-катод) бихромат не является катодным деполяризатором и, следовательно, не будет стимулировать эффективность работы локального катода.

На анодную кривую (для Fe) добавки бихромата калия влияют аналогично добавке перекиси водорода, однако пассивирующее воздействие оказывается более эффективным, чем у перекиси водорода (рис. 10). Самая малая добавка бихромата (0,01 N) дает еще небольшой начальный участок аномального вида анодной кривой, но бо́льшие добавки вызывают сильное пассивирование железа, устойчивое при анодной поляризации.

Таким образом, бихромат как окислитель по своему коррозионному действию не аналогичен кислороду или перекиси водорода. На анодный процесс (Fe) бихромат оказывает более сильное пассивирующее действие, в то время как на деполяризацию катода (Cu), в отличие от O_2 или H_2O_2, не оказывает заметного стимулирующего воздействия. Повидимому, это определяется высоким перенапряжением процесса катодного восстановления бихромата в данных условиях, так как из известной величины окис-

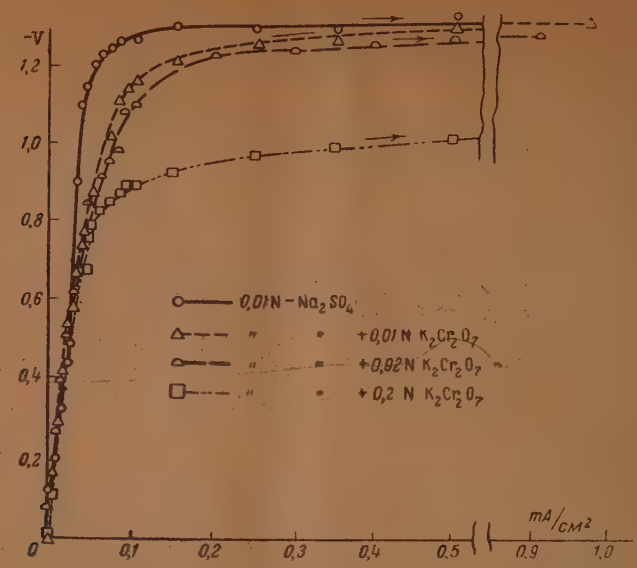


Рис. 9. Кривые катодной поляризации меди в растворах 0,01 N $Na_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$

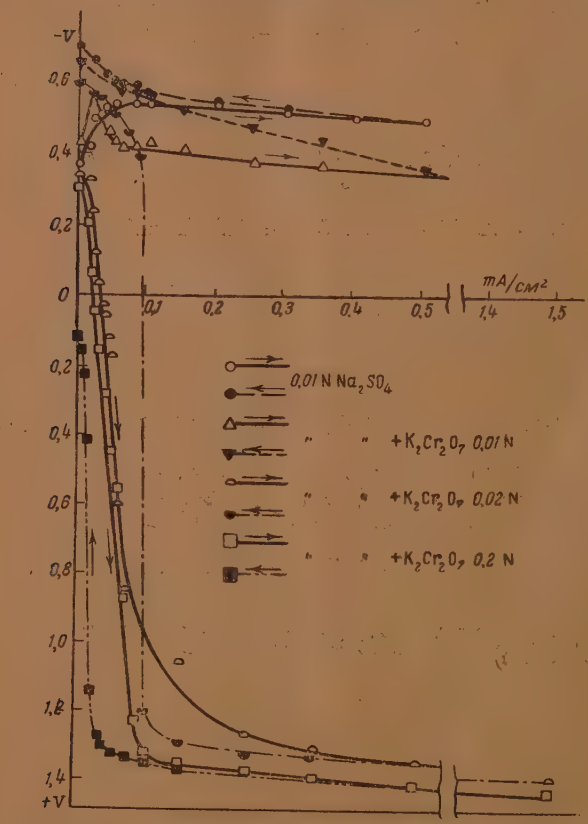


Рис. 10. Кривые анодной поляризации железа в растворах 0,01 N $Na_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$

лительного потенциала бихромата (довольно положительного) трудно предположить отсутствие восстановления бихромата на катоде.

Сопоставление анодных и катодных кривых позволяет заключить, что при соизмеримых соотношениях площадей электродов пары Cu—Fe она в отсутствие больших количеств окислителя работает с катодным контролем, однако при большом количестве окислителя превалирующим может стать и анодный контроль.

Работа пары Cu — Fe

Изменение силы тока в исследованных парах Cu — Fe дано на рис. 11 для добавок бихромата и на рис. 12 для добавок H_2O_2.

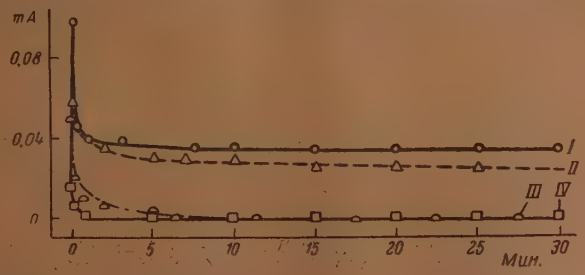


Рис. 11. Работа коррозионной пары медь—железо в растворах 0,01 N $Na_2SO+K_2Cr_2O_7$: I — 0,01 N Na_2SO_4; II — 0,01 N $Na_2SO_4+0{,}01\ N$ $K_2Cr_2O_7$; III — 0,01 N Na_2SO_4+ $+0{,}02\ N$ $K_2Cr_2O_7$; IV — 0,01 N $Na_2SO_4+0{,}2\ N$ $K_2Cr_2O_7$

Начиная с первых добавок бихромата (0,01 N), имеет место снижение локального тока пары. При дальнейших добавках он может практически через небольшой отрезок времени снижаться до нуля.

Такое поведение пары Cu — Fe при добавках бихромата вполне понятно на основании полученных поляризационных кривых, так как бихромат не увеличивает эффективности катода (Cu), но сильно пассивирует анод (Fe).

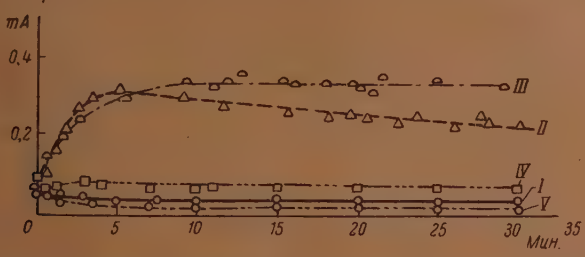


Рис. 12. Работа коррозионной пары медь—железо в растворах 0,01 N $Na_2SO_4+H_2O_2$: I—0,01 N Na_2SO_4; II — 0,01 N $Na_2SO_4+0{,}005\ N$ H_2O_2; III—0,01 N $Na_2SO_4+0{,}01\ N$ H_2O_2; IV — 0,01 N $Na_2SO_4+0{,}1\ N$ H_2O_2; V—0,01 N $Na_2SO_4+0{,}5\ N$ H_2O_2.

Гораздо интереснее для наших целей было поведение пары Cu — Fe при добавках H_2O_2. Перекись водорода, как показывают результаты поляризационных опытов, уменьшает катодную поляризуемость, но увеличивает анодную.

Оказывается, что вначале при малых добавках H_2O_2 сказывается его действие как катодного деполяризатора — сила тока пары возрастает; но при достаточном повышении концентрации перекиси водорода в растворе

наступает явление анодной пассивности железа и локальный ток в паре Cu — Fe может не только начать уменьшаться, но даже стать меньше, чем локальный ток пары Cu — Fe без добавки окислителя.

Аналогичные выводы могут быть получены также и из сопоставления катодных (Cu) и анодных (Fe) кривых на основе анализа соответствующих поляризационных диаграмм. Из этих опытов становится достаточно очевидным, что увеличенный доступ кислорода воздуха в условиях атмосферной коррозии может аналогичным образом приводить к уменьшению скорости коррозии медистой стали при достаточной скорости подвода окислителя.

Исследование сравнительных скоростей коррозии медистой и безмедистой сталей

С целью улучшения условий для наступления явления анодной пассивности в этой серии опытов пришлось отказаться от растворов солей и провести опыты на основе чистой дестиллированной воды с прогрессивно увеличивающимися добавками H_2O_2. Параллельно с определением сравнительной коррозии медистой и безмедистой стали в этих опытах проводилось исследование коррозии безмедистой стали коротко замкнутой с равной площадью меди (по 16 см²). Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Данные показывают, что безмедистая сталь с повышением содержания H_2O_2 в растворе дает неизменное увеличение скорости коррозии (не пассивируется заметно).

Медистая сталь, имея в дестиллированной воде лишь немного меньшую скорость ржавления, сначала с возрастанием перекиси водорода до 0,01 *N* увеличивает скорость коррозии, но затем скорость коррозии сильно снижается и при 0,5 *N* H_2O_2 составляет менее $^1/_{10}$ части от коррозии безмедистой стали в тех же условиях.

Таблица 1

Коррозия медистых и безмедистых сталей, а также безмедистой стали в контакте с медью в дестиллированной воде с различными добавками H_2O_2 в течение месяца. Приведены средние данные из трех образцов

Раствор	Средние потери веса в г/дм²		
	безмедистая сталь	медистая сталь	безмедистая сталь в контакте с медью
Дестиллированная вода	0,42	0,36	1,47
0,005 *N* H_2O_2	0,92	0,87	2,56
0,01 *N* H_2O_2	1,30	1,11	3,12
0,1 *N* H_2O_2	1,54	0,86	3,28
0,5 *N* H_2O_2	1,56	0,14	0,57

Коррозия безмедистой стали в контакте с Cu имеет аналогичный характер. Скорость коррозии сначала увеличивается с увеличением концентрации H_2O_2, а затем падает, становясь при 0,5 *N* H_2O_2 меньше, чем в чистой дестиллированной воде. В случае модели Cu — Fe уменьшение коррозии начинает происходить, однако, при больших концентрациях H_2O_2, чем при коррозии медистой стали. Это и понятно, так как в модели Cu — Fe, несмотря на принятое нами возможно более тесное электрическое закорачивание меди с железом как во внешней цепи, так и в электролите, омическое сопротивление играло гораздо бо́льшую роль, чем для микропар медь — железо в медистой стали. Вследствие этого возможность для пассивирования железа анодным током на модели элемента Cu — Fe была ниже, чем для пассивирования медистой стали.

Полученные в электролитических и коррозионных исследованиях результаты можно резюмировать следующим образом:

1. В растворах с низкой концентрацией, разрушающих пассивную пленку анионов, и при достаточной добавке окислителя возможно наступление анодной пассивности железа.

2. Эффективность катодной деполяризации (Cu) при добавке окислителя (H_2O_2) возрастает пропорционально концентрации окислителя в растворе.

3. При достаточном введении окислителя и невысоком содержании разрушающих пассивность анионов локальный ток в паре Cu — Fe может быть сильно снижен, а скорость коррозии железа в контакте с медью иметь меньшую величину, чем без контакта с медью.

4. При достаточном введении окислителя H_2O_2 в дестиллированную воду скорость коррозии медистой стали значительно снижается, в то время как коррозия безмедистой стали в этих условиях неизменно увеличивается.

Изложенные экспериментальне факты полностью подтверждают предполагаемый электрохимический механизм защитного действия меди в стали.

Так как в большинстве наших опытов мы не имели дела с образованием каких-либо плотных слоев ржавчины, как это имеет место при длительных испытаниях на атмосферную коррозию, то ясно, что наблюдаемые эффекты повышенной устойчивости не могли определяться более плотной структурой ржавчины на медистых сталях.

Механизм коррозии медистой стали

Общий механизм протекания коррозии (ржавления) медистой стали представляется следующим.

В начальный момент при коррозии медистой стали (твердого раствора Cu в железе) наряду с ионами железа в раствор попадают и ионы меди.

Далее ионы меди вследствие катодного деполяризующего процесса (наряду с процессом ионизации кислорода и выделением водорода) выделяются на поверхности железа, преимущественно на катодных участках, в мелкодисперсном состоянии. С течением времени по мере протекания процесса выделения Cu суммарная общая площадь выделившейся меди увеличивается, а оставшаяся поверхность железа (анодных участков) уменьшается.

При достаточно увеличившейся площади медных выделений и уменьшившейся площади свободной железной поверхности, если по условиям коррозии налицо достаточно быстрый подвод кислорода (атмосферная коррозия) и нет большого количества нарушающих пассивность ионов (хлор-ионы), наступает анодная пассивность оставшейся свободной поверхности Fe.

Здесь идет речь, однако, не о полной общей пассивности, с полным отсутствием растворения железа, но лишь о заметном снижении скорости растворения железа. Это происходит по двум причинам. Первая из них это то, что пассивное состояние обычно несовершенно и процесс растворения железа, хотя и сильно замедленный, продолжается и из пассивного состояния. Несколько большее несовершенство пассивирования железа в данном случае может определяться также и тем обстоятельством, что при наступлении анодной пассивности железа в паре с медью железо не может запассивироваться наиболее совершенным образом (до потенциалов более положительных, чем потенциал меди в данных условиях). В противном случае железо становилось бы катодом и катодная поляризация вновь активировала бы железо.

С другой стороны, несовершенство пассивного состояния медистой стали будет определяться также неодновременностью пассивирования медистой стали по всей поверхности. Остаются еще отдельные активные участки, на которых идет растворение железа и вторичное выделение меди. Эти участки позднее могут запассивироваться.

На ранее запассивированных участках, благодаря медленному растворению из пассивного состояния медные катоды могут потерять связь с металлом и вследствие этого наступит временная активация этого участка. Таким образом, более медленное ржавление медистой стали мыслится как состояние частичной, статистически перемещаемой по поверхности пассивности.

Процесс образования ржавчины на поверхности медистой стали, даже в условиях ее наибольшей сравнительной устойчивости, хотя и с замедленной скоростью, но все же может продолжаться.

Все описанные электрохимические процессы могут протекать и под пленкой влажных продуктов коррозии.

Возможность защитного действия более плотной структуры ржавчины на медистых сталях, указываемая некоторыми авторами, исходя из этой точки зрения, не исключается полностью, но этот фактор мы не считаем основным условием повышенной устойчивости медистых сталей.

Более широкие обобщения

Развитые представления о механизме повышенной устойчивости медистых сталей позволяют сделать некоторые более общие выводы и дать указания для дальнейших исследований.

1. Очевидно, кроме меди, и другие благородные металлы — Ag, Pd, Pt — должны давать эффект, аналогичный меди.

Можно даже ожидать, что металлы, более благородные чем медь, будут обеспечивать более совершенное анодное пассивирование железа (при наличии подходящих для пассивирования условий).

2. Устойчивость нержавеющих сталей очевидно также может быть повышена при введении в сталь благородных катодных составляющих. Повидимому, в этом случае можно ожидать наступления пассивности при меньших содержаниях хрома или никеля в нержавеющей стали или в тех условиях, где без таких катодных добавок на обычных нержавеющих сталях такая пассивность уже не будет наступать.

3. В некоторых условиях эксплоатации, близких к наступлению пассивности стали, полная пассивность может, повидимому, быть достигнута при добавлении к корродирующему раствору солей более благородных металлов (Pd, Pt и др.), которые, высаживаясь на поверхности стали, удут способствовать возникновению анодной пассивности. Эти присадки могут быть названы металло-катодными ингибиторами.

4. В некоторых случаях практической коррозии на границе пассивности и при условии отсутствия хлор- и других разрушающих пассивность ионов можно полагать возможным наступление полной пассивности при анодной поляризации или контактировании защищаемой поверхности с катодным контактным металлом (катодный протектор).

Выводы

1. На основании проведенных исследований сформулирован механизм защитного действия добавок меди, более полно соответствующий всем известным закономерностям процессов коррозии медистых сталей.

Предполагается, что меньшая скорость ржавления медистых сталей определяется наступлением анодной пассивности вследствие наличия на поверхности корродирующей медистой стали добавочных эффективных локальных катодов в виде вторичных выделений меди.

2. Необходимым условием наступления анодной пассивности, так же как и повышенной устойчивости медистых сталей, является достаточная скорость подвода окислителя (аэрация) к корродирующей поверхности и отсутствие разрушающих пассивное состояние железа активных анионов (хлор-иона).

3. Высказаны более общие принципы возможности защиты металлических поверхностей, корродирующих в условиях, благоприятствующих наступлению анодной пассивности.

Лаборатория коррозии МИС
Лаб. эл.-хим. коррозии ИФХ АН СССР
Москва

Поступила
31.V.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Липин, Влияние меди на чугун, железо и сталь, Диссертация. Отд. изд. Петербург, 1895; Горный журнал, 8, 1895.
2. П. Б. Михайлов-Михеев, Медистая сталь, ГНТИ, Москва, 1941.
3. Г. М. Заморуев. Металлург, № 11—12, 1937; Г. М. Заморуев и Заморуева, Металлург, № 4—5, 1935.
4. Центральный институт информации НКЧМ, Бюллетень 31—32, 1945.
5. Ф. Спеллер, Коррозия железа, ОНТИ, 1936.
6. Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, ГОНТИ, 1941.
7. H. Kornelius, Kupfer im technischen Eisen, Springer, Berlin, 1940.
8. C. Carius u. E. Schultz, Arch. f. Eisenhüttenwesen, 3, 353, 1929.
9. А. И. Шултин и Б. П. Артамонов, Сборник статей к 20-летию ГИПХ, 1939.
10. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, 1945.
11. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. АН СССР, 1947.

ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ КАПЕЛЬ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ КАК РЕЗУЛЬТАТ ФЛУКТУАЦИЙ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ

Г. Л. Натансон

I

В предыдущей работе [1] был произведен расчет флуктуаций концентрации ионов в жидкости и была обсуждена возможность объяснения электризации капель при механическом распылении жидкости тем, что капли уносят с собой избытки заряда того или другого знака, образующиеся в объеме капли вследствие флуктуаций в распределении ионов. В настоящей работе это объяснение подвергается экспериментальной проверке для области малых концентраций ионов, в которой влиянием взаимодействия ионов на величину флуктуаций можно пренебречь.

Рассмотрим выводы, к которым приводит флуктуационная гипотеза для этого случая. Ограничимся сначала случаем одно-одновалентного электролита. Выделим внутри жидкости некоторой объем v, содержащий в среднем Nv диссоциированных молекул. Вероятность того, что в объеме v будут одновременно n положительных и $n - \sigma$ отрицательных ионов, равна

$$\frac{e^{-Nv}(Nv)^n}{n!}\,\frac{e^{-Nv}(Nv)^{n-\sigma}}{(n-\sigma)!} = \frac{e^{-2Nv}(Nv)^{2n-\sigma}}{n!\,(n-\sigma)!}.$$

Вероятность образования заряда σ в рассматриваемом объеме, равна:

$$W = \sum_{n=\sigma}^{\infty} \frac{e^{-2Nv}(Nv)^{2n-\sigma}}{n!\,(n-\sigma)!} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-2Nv}(Nv)^{\sigma+2m}}{(m+\sigma)!\;m!} = e^{-2Nv} I_\sigma(2Nv), \qquad (1)$$

где $I_\sigma(2Nv)$ — функция Бесселя мнимого аргумента первого рода порядка σ.

Аналогичную формулу получим для вероятности заряда $(-\sigma)$. Для среднего абсолютного заряда получим

$$\overline{|\sigma|} = 2e^{-2Nv} \sum_{\sigma=0}^{\infty} \sigma I_\sigma(2Nv), \qquad (2)$$

а для среднего квадрата заряда

$$\overline{\sigma^2} = 2e^{-2Nv} \sum_{\sigma=0}^{\infty} \sigma^2 I_\sigma(2Nv),$$

или, учитывая, что сумма в этом выражении представляет собой разложение Неймана по функциям Бесселя для функции Nve^{2Nv},

$$\overline{\sigma^2} = 2Nv. \qquad (3)$$

Для достаточно больших значений аргумента Nv, используя асимптотическое разложение для функции $I_\sigma(2Nv)$ и учитывая, что σ — целое число, получим вместо (1), как и следовало ожидать, формулу распределения Гаусса

$$W = \frac{1}{\sqrt{4\pi Nv}}\, e^{-\frac{\sigma^2}{4Nv}}$$

которая для диссоциированных молекул типа $A_p^{Z_+} B_q^{Z_-}$ имеет вид [1]

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi w N v}} e^{-\frac{\sigma^2}{2wNv}} \tag{4}$$

где фактор валентности $w = p^{Z_+^2} + q^{Z_-^2}$.

Формула (3) для среднего квадрата заряда остается при больших значениях Nv без изменений:

$$\overline{\sigma^2} = wNv, \tag{5}$$

а вместо формулы (2) для среднего абсолютного заряда получим

$$\overline{|\sigma|} = \sqrt{\frac{2wNv}{\pi}}. \tag{6}$$

Если учитывать взаимодействие ионов, то вероятность флуктуации будет определяться не только работой против сил осмотического давления $\frac{\sigma^2 kT}{2wNv}$, но и работой электрических сил $\frac{\sigma^2\varepsilon^2}{2C}$, где ε — заряд электрона, а C — электростатическая емкость данного объема в растворе. При этом, в соответствии с известным положением статистической механики [2], величина C должна быть взята для равновесной конфигурации ионов в растворе при заданном значении σ. В этом случае вместо (4) получим

$$W = \sqrt{\frac{wNv\varepsilon^2 + CkT}{2\pi wNv\,CkT}} \exp\left[-\frac{\sigma^2}{2wNv} - \frac{\sigma^2\varepsilon^2}{2CkT}\right],$$

а вместо (5)

$$\overline{\sigma^2} = \frac{wNvCkT}{wNv\,\varepsilon^2 + CkT}. \tag{7}$$

Когда электрическая работа мала по сравнению с осмотической,

$$wNv \ll \frac{CkT}{\varepsilon^2} \tag{8}$$

и формула (7) переходит в (5). Величина C в выражении (8) зависит от распределения зарядов в растворе и от формы рассматриваемого объема. Учитывая, что C всегда больше емкости изолированного объема данной формы, а последняя при равной величине объема имеет наименьшее значение для шара, получим вместо (8) следующее достаточное условие:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 wN \ll \frac{RDkT}{\varepsilon^2}, \quad \text{или} \quad \varkappa R \ll 1, \tag{9}$$

где R — радиус шара объема v, D — диэлектрическая постоянная жидкости, а $\varkappa$ — дебаевский обратный радиус ионной атмосферы.

Для обратного случая, когда электрическая работа велика по сравнению с осмотической, формула (7) переходит в

$$\overline{\sigma^2} = \frac{CkT}{\varepsilon^2}. \tag{10}$$

Величину C легко определить для случая, когда линейные размеры рассматриваемого объема велики по сравнению с $\varkappa^{-1}$. Тогда в состоянии равновесия ионная атмосфера вокруг рассматриваемого объема образует такой же диффузный ионный слой, как и в любом диффузном двойном слое около заряженной поверхности. С другой стороны, по совершенно тождественным соображениям, такой же диффузный ионный слой образуется у поверхности S рассматриваемого объема с внутренней стороны, т. е. у поверхности образуется двойной слой с двумя диффузными обкладками.

Емкость ординарного диффузного слоя, как известно, равна $\frac{DS\varkappa}{4\pi}$. Емкость двойного слоя с двумя диффузными обкладками будет равна $C = \frac{DS\varkappa}{8\pi}$, откуда, принимая во внимание (10), получим

$$\overline{\sigma^2} = \frac{DS\varkappa\, kT}{8\pi\varepsilon^2} = \frac{\varphi NS}{2\varkappa}, \tag{11}$$

в согласии с результатом Леонтовича [3]. Сделанный вывод, как нетрудно видеть, справедлив для объема любой формы, если только его линейные размеры настолько велики, что внутри объема не происходит перекрывания диффузных слоев, образуемых на противоположных сторонах поверхности, т. е. если линейные размеры объема больше $\varkappa^{-1}$. Для случаев, когда линейные размеры объема сравнимы с радиусом ионной атмосферы, флуктуационный заряд рассчитывается более сложными методами, развитыми автором [1], [4] и Леонтовичем [3].

Приведенные соотношения показывают, что для проверки правильности флуктуационного механизма электризации капель при распылении жидкостей наиболее пригодна область очень низких ионных концентраций, при которых влиянием междуионного взаимодействия на величину флуктуаций можно пренебречь, так как только в этой области флуктуационные заряды не зависят от C, а следовательно, от формы элементарного объема внутри жидкости, преобразуемого в процессе распыления в каплю. Кроме того, при больших концентрациях ионов вследствие высокой электропроводности жидкости фиксируемые при распылении заряды будут соответствовать не флуктуациям внутри массы жидкости, а трудно вычисляемым флуктуациям в промежуточных стадиях процесса образования капли. Поэтому для суждения о природе зарядов, возникающих при распылении жидкости, наибольшее значение имеет исследование в области наиболее низких доступных концентраций ионов.

Формула (9) показывает, что независимость флуктуационного заряда от C может быть получена лишь при крайне малых ионных концентрациях N. Если взять радиус капель $R = 10^{-4}$ см, то для одно-одновалентного электролита условие (9) будет выполнено для $D = 100$ при $N \ll 7 \cdot 10^{13}$ ($\sim 10^{-7}$ м/л) и для $D = 1$ при $N \ll 7 \cdot 10^{11}$ ($\sim 10^{-9}$ м/л). Такие низкие концентрации ионов могут быть получены лишь в плохо проводящих жидкостях с очень низкой диэлектрической постоянной.

II

Для возможности проверки соотношений, изложенных выше, необходимо, чтобы капли тумана, полученного при распылении, сохраняли без изменения свою первоначальную величину вплоть до момента измерения. Таким образом, в качестве объекта исследования должна быть взята трудно испаряющаяся жидкость с очень низкой электропроводностью. Нами было взято трансформаторное масло, которое при распылении в пульверизаторе легко образует устойчивый туман, практически совершенно не изменяющийся в течение нескольких секунд, проходящих от момента его образования до момента измерения.

Определение зарядов и размеров капель производилось разработанным в данной лаборатории фотографическим осцилляционным методом Фукса и Петрянова [5], заключающимся в фотографировании на темном фоне пути частиц тумана, падающих в поле силы тяжести и совершающих одновременно колебания в горизонтальном направлении под действием постоянного по величине, но переменного по направлению электрического поля, накладываемого на электроды кюветы. Зная период коммутации направления поля, можно по величине пути, пройденного за один период в горизонтальном и вертикальном направлениях, вычислить одновременно заряд и размер частицы. Прибор для фотографирования, состоящий из тубуса с осветительным объективом, кюветы, тубуса с фотографическим объективом (микросуммар 24 мм) и аппарата

ФЭД, применялся в конструктивном оформлении, впервые примененном в работе Лисовского [6] и описанном подробно в [7]. Кювета с диаметром электродов 8 мм и расстоянием между ними 1,84 мм была выполнена по Фуксу, Петрянову и Ротцейгу [8]. В качестве источника света служила вольтова дуга переменного тока со светосильными угольными электродами марки «экстра — эффект», работавшая во время экспозиции при нагрузке в 50—60 А. Коммутация направления поля производилась при помощи системы телефонных реле, приводимой в действие метрономом, замыкавшим при колебаниях маятника соответствующие ртутные контакты. По направлению колебаний маятника в момент открытия затвора фотоаппарата можно было судить о полярности электродов в момент начала съемки, что необходимо для определения знака заряда капель. При работе применялись напряженности поля в 600, 1200 и 2400 V/см и полупериоды колебания (время между двумя изменениями направления поля) в 0,75 и 1,5 сек. Экспозиция включала два полных периода колебаний частицы. Концентрация тумана подбиралась таким образом, что на кадре получалось одновременно 20—40 частиц.

Распыление производилось в пульверизаторе, изображенном на рис. 1, который во время опыта погружался в термостатирующую баню. Воздух для распыления от компрессора проходил через осушительную систему, промывалку с пористым стеклянным фильтром, содержащую ту же жидкость, что и распыливаемая, противодымный фильтр, пульверизатор, а затем часть его проходила в кювету. Давление распыливания составляло 50 мм Hg. Скорость тока воздуха через пульверизатор во время распыливания 75 см³/сек. Для осуществления съемки производились последовательно следующие операции: 1) поворотом крана останавливался воздушный поток через кювету и через пульверизатор; 2) выводился реостат дуги; 3) поворотом рукоятки специального механического приспособления одновременно открывался затвор фотоаппарата и замыкались контакты, подающие напряжение на электроды кюветы. Через 5 отсчетов метронома: 1) затвор фотоаппарата закрывался и снималось напряжение с кюветы; 2) выключалась дуга; 3) фотоаппарат переводился на новый кадр. Все операции от момента остановки тумана до начала съемки занимали около 3 сек.

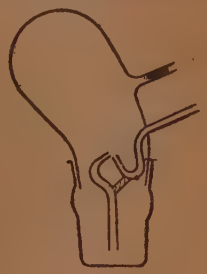


Рис. 1

Полученные снимки подвергались дополнительному увеличению на увеличительном аппарате, так что общее увеличение составляло 45 раз (~ 9 раз в фотоаппарате и ~ 5 раз в увеличителе). Траектория частиц промерялась либо на фотографических отпечатках, либо непосредственно под увеличителем. Вычисление размера и заряда частиц производилось при помощи специально построенных номограмм.

Электропроводность исследованных систем определялась при помощи постоянного тока, путем измерения силы тока, проходящего через жидкость при известном напряжении. Сила тока измерялась зеркальным гальванометром, чувствительностью $2{,}33 \cdot 10^{-10}$ А/мм шкалы, с собственным периодом колебаний 5,1 сек., работавшим вблизи критического затухания. Напряжение в большинстве случаев составляло 40—160 V. Сосуд для измерения электропроводности имел 3 концентрических цилиндрических платиновых электрода, из которых наружный и внутренний были соединены между собой. Константа сосуда составляла 0,002355.

III

Результаты опытов с сухим трансформаторным маслом (плотность 0,89 вязкость $\eta_{20} = 0{,}23$ пуаз, электропроводность λ при 20°, измеренная непосредственно после наложения напряжения, $2{,}55 \cdot 10^{-13}$ мо/см, $D = 2{,}4$) представлены в табл. 1 и на кривых *1* рис. 2 и 3. Табл. 1 показывает распределение по величине заряда для капель различного радиуса. Разбивка на классы по радиусу была произведена так, чтобы значения заряда для среднего и крайних значений радиуса класса расходились не более чем на 10%. Для каждого класса по радиусу измерялось такое число кадров на пленке, чтобы число капель данного класса было по возможности около 150. Как можно вычислить из теории ошибок для такого числа измерений, можно утверждать с вероятностью в 92%, что отклонение измеренного среднего квадратичного заряда от математического ожидания этой величины в случае распределения Гаусса не превысит 10%. Для очень малых значений среднего заряда, когда распределение не подчиняется закону Гаусса, для получения той же вероятности нужно измерить большее число частиц. В табл. 1 приведены лишь абсолютные величины зарядов, а распределение капель по знаку заряда дано лишь для каждого класса в целом.

Таблица 1

Трансформаторное масло $\lambda = 2{,}55 \cdot 10^{-13}$ мо/см

Радиус μ	Число капель данного класса с абсолютным зарядом																Общее число капель			$\overline{\sigma^2}$	$\frac{\overline{\sigma^2}}{v} \cdot 10^{-13}$	$\lvert\sigma\rvert$, эксп.	$\lvert\sigma\rvert$ выч.
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	—	+	всего			
0,5—0,55	83	57	9															36	30	149	0,62	1,02	0,50	0,53
0,55—0,6	78	59	14	1	1													32	43	153	0,92	1,15	0,61	0,65
0,6—0,65	63	68	18	3	2	1												44	48	155	1,45	1,41	0,81	0,77
0,65—0,7	56	61	19	5	2													24	63	143	1,50	1,16	0,85	0,89
0,7—0,75	51	76	18	5	3	1												53	50	154	1,78	1,11	0,94	1,01
0,75—0,8	44	65	24	14	4													57	49	150	2,23	1,14	1,11	1,14
0,8—0,9	47	63	21	15	3	1	1											50	55	152	2,68	1,03	1,16	1,33
0,9—1,0	27	51	35	22	12	4	1											65	60	152	4,72	1,30	1,72	1,59
1,0—1,1	27	44	45	17	10	5		2	1									57	67	151	5,46	1,12	1,80	1,91
1,1—1,2	25	44	21	32	13	8	3	2	1			1						74	51	150	8,10	1,26	2,17	2,19
1,2—1,3	17	40	34	24	17	9	3	3	3		1							68	66	151	9,51	1,16	2,42	2,49
1,3—1,4	15	34	26	19	10	10	9	3	2	2			1					59	57	131	12,4	1,20	2,70	2,79
1,4—1,6	17	25	31	22	17	12	12	4	5		3	3						71	64	152	17,7	1,23	3,26	3,26
1,6—1,8	7	19	14	11	12	5	6	3	6	1	2	1	1	1			1	40	43	90	24,5	1,18	3,77	3,94
1,8—2,1	8	10	9	4	7	7	11	4	4	3	3	2	3		1	1		33	36	77	37,1	1,17	4,84	4,84
Всего . . .	763																		782	Средн.		1,18		

Это распределение не зависело от величины заряда капель. В четвертом с конца столбце таблицы приведены экспериментальные значения среднего квадрата заряда $\overline{\sigma^2}$, подсчитанные из данных предыдущих столбцов таблицы. Предпоследний столбец содержит подсчитанные таким же образом значения среднего абсолютного заряда $\overline{|\sigma|}_{\text{эксп}}$.

Рассмотрение данных табл. 1 позволяет сделать следующие заключения.

1) Зарядка симметрична по знаку. При общем числе заряженных частиц 1545 имеется избыток в 19 положительных частиц, что составляет 1,2%, в то время как вероятное отклонение при данном числе частиц составляет по формулам теории ошибок 1,7%. Не наблюдается никакой явной зависимости степени симметричности зарядки от величины частиц.

2) В каждом классе по радиусу наибольший процент числа частиц имеет заряд 0. Процент числа частиц, имеющих данный заряд $\pm\sigma$, падает затем по мере увеличения абсолютной величины заряда (при сравнении числа незаряженных частиц надо удваивать, так как в остальных столбцах приведены суммы чисел положительных и отрицательных частиц).

Таким образом мы имеем дело с кривой распределения обычного типа с максимумом, соответствующим заряду 0, симметрично спадающей по обе стороны от максимума.

Для количественного исследования характера распределения и сопоставления его с требованиями флуктуационной теории в третьем с конца столбце табл. 1 приведены значения величины $\frac{\overline{\sigma^2}}{v}$, где v взято для среднего объема класса. Эта величина показывает хорошее постоянство при изменении v в 51 раз, что согласуется с требованием флуктуационной теории [см. формулу (5)]. Эта же зависимость изображена на кривой *1* рис. 2, где в билогарифмическом масштабе нанесены экспериментальные значения $\overline{\sigma^2}$ в зависимости от радиуса (черные точки). Прямая через точки проведена под наклоном 3, что соответствует пропорциональности $\overline{\sigma^2}$ кубу радиуса.

Для дальнейшей проверки того, насколько экспериментальное распределение согласуется с требованиями флуктуационной теории, среднее значение величины $\frac{\overline{\sigma^2}}{v}$ подставлялось вместо $2N$ (в предположении одновалентных ионов) в формулу (2), при помощи которой для каждого среднего значения объема класса вычислялось теоретическое значение среднего абсолютного заряда $\overline{|\sigma|}_{\text{выч}}$. Эти значения сопоставлены с экспериментальными в последнем столбце таблицы и в билогарифмическом масштабе на кривой *1* рис. 3. На последнем рисунке черные кружки представляют экспериментальные точки, а сплошная кривая проведена через вычисленные значения. Совпадение вычисленных и экспериментальных значений получается хорошее. Кривая *1* в верхней своей части (при высоких значениях $2Nv = \sigma^2$) представляет собой прямую с наклоном $^3/_2$, что соответствует распределению Гаусса [формула (6)]. При низких значениях заряда зависимость от радиуса более крутая, что соответствует переходу от распределения Гаусса к распределению типа пуассоновского, в соответствии с формулами (1) и (2).

Чтобы убедиться в том, что наблюдаемая зависимость среднего заряда капель от радиуса связана именно с изменением среднего числа ионов в объеме капли (Nv) при изменении радиуса, были проведены опыты с меняющейся концентрацией ионов N в масле. Для этого другой образец высококачественного сухого трансформаторного масла с вязкостью $\eta_{17} = 0{,}266$ пуаз и начальной электропроводностью при 17° $6{,}40 \cdot 10^{-14}$ мо/см взбалтывался в течение 1 часа при 75—80° с 30% по весу высушенного силикагеля. После такой обработки в результате адсорбции ионов электропроводность масла падала до $2{,}7 \cdot 10^{-15}$ мо/см. Результаты измерения зарядов капель тумана, полученного при распылении этого очищенного масла, приведены в табл. 2, которая показывает, что средний абсолютный заряд капель того же размера меньше, чем в первом случае в 16 раз, а

Таблица 2

Очищенное трансформаторное масло

$\lambda = 2{,}7 \cdot 10^{-15}$ мо/см

Радиус μ	Число капель с зарядом			Общее число капель			$\overline{\sigma^2}$	$\frac{\overline{\sigma^2}}{v} \cdot 10^{-12}$	$\overline{\lvert\sigma\rvert}$ эксп.	$\overline{\lvert\sigma\rvert}$ выч.
	0	1	2	—	+	всего				
1,6—1,8	97	17	3	13	7	117	0,25	0,012	0,20	0,24
1,8—2,1	88	35	5	21	19	128	0,43	0,014	0,35	0,33

средний квадрат заряда в 91 раз, при уменьшении электропроводности примерно в 94 раза.

Из очищенного таким образом масла были приготовлены 4 раствора с различным содержанием ионов, путем растворения в нем различных количеств триэтаноламинолеата, вещества, которое по данным Геманта [9] сильно повышает электропроводность масла. Согласно Геманту, электропроводность этой системы не зависит от частоты тока от 0 (постоянный ток) до 20 000 гц, т. е. проводимость имеет здесь чисто ионный характер. Результаты измерения электропроводности полученных растворов приведены в заголовках табл. 3—6. Зависимость электропроводности от концентрации для этих растворов очень крутая. Из полученных данных следует, что удельная электропроводность λ пропорциональна 6—7-й степени концентрации c, что согласуется с данными Геманта и указывает на образование ионов из комплексных молекул. В табл. 3—6 и на кривых *2—5* рис. 2 и 3 приведены результаты опытов с этими четырьмя растворами, проведенных при 17° С.

Прежде всего следует отметить, что результаты опытов по каждому раствору в отдельности подтверждают результаты, полученные при рассмотрении табл. 1 и кривых *1* рис. 2 и 3. Из общего количества 2642 заряженных частиц по всем четырем растворам избыток положительных

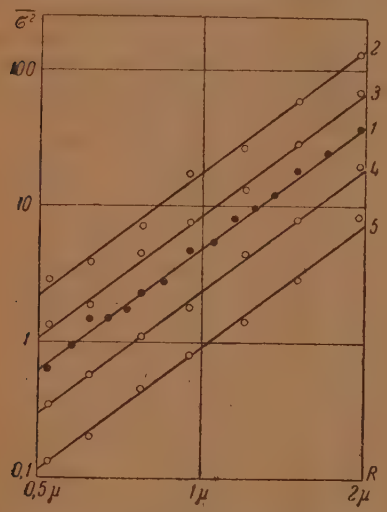


Рис. 2. *1* — тансформаторное масло, $\lambda = 2{,}55\ 10^{-13}$ мо/см, *2* — триэтаноламинолеат в трансф. масле, $c = 8{,}60 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 7{,}08 \cdot 10^{-13}$ мо/см, *3* — триэтаноламинолеат в трансф. масле, $c = 7{,}75 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 3{,}75 \cdot 10^{-13}$ мо/см, *4* — триэтаноламинолеат в трансф. масле, $c = 6{,}59 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 1{,}38 \cdot 10^{-13}$ мо/см, *5* — триэтаноламинолеат в трансф. масле, $c = 5{,}88 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 0{,}62 \cdot 10^{-13}$ мо/см.

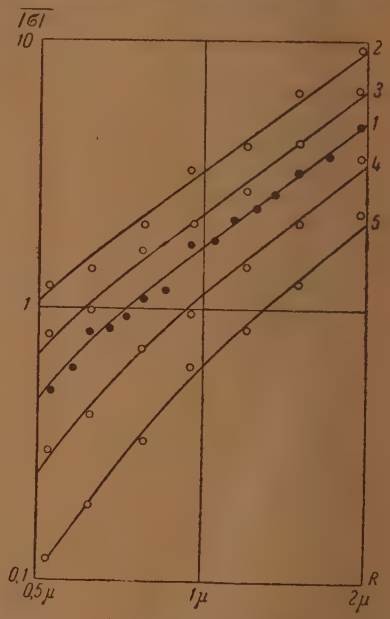


Рис 3. *1* — трансформаторное масло, $\lambda = 2{,}55 \cdot 10^{-13}$ мо/см, *2* — триэтаноламинолеат в трансф. масле, $c = 8{,}60 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 7{,}08 \cdot 10^{-13}$ мо/см, *3* — триэтаноламинолет в трансф. масле, $c = 7{,}75 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 3{,}75 \cdot 10^{-13}$ мо/см, *4* — триэтаноламинолеат в трансф. масле, $c = 6{,}59 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 1{,}38 \cdot 10^{-13}$ мо/см, *5* — триэтаноламинолеат в трансф. масле, $c = 5{,}88 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 0{,}62 \cdot 10^{-13}$ мо/см

над отрицательными составляет 78, т. е. 3,0%, при теоретическом вероятном отклонении 1,3% для данного числа частиц. Теоретическая вероятность получить отклонение больше найденного составляет 12%. Сопоставление результатов по всем четырем растворам между собой проведено на

Таблица 3

Раствор триэтаноламинолеата в трансформаторном масле $c = 8{,}60 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 7{,}08 \cdot 10^{-13}$ мо/см

Радиус μ	Число капель данного класса с абсолютным зарядом																											Общее число капель			$\overline{\sigma^2}$	$\frac{\overline{\sigma^2}}{v} \cdot 10^{-12}$	$\overline{\lvert\sigma\rvert}$ эксп.	$\overline{\lvert\sigma\rvert}$ выч.
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	26	29	30	—	+	всего			
0,5 —0,55	23	27	17	5	3	1																							25	28	76	2,80	4,59	1,22	1,19
0,6 —0,65	15	23	9	4	4	1	1																						20	22	57	3,86	3,75	1,40	1,58
0,75—0,8	8	17	16	6	5	2	2		1																				24	25	57	7,04	3,59	2,05	2,26
0,9 —1,0	5	10	3	9	4	4	4	2	1	1	1																		19	20	44	17,1	4,72	3,27	3,07
1,15—1,25	14	22	22	19	18	10	9	11	3	4	8	7	1																66	68	148	27,0	3,71	4,09	4,36
1,4 —1,6	5	14	19	9	16	17	14	8	11	9	10	5	4	3	3	4	2		3		1								76	76	157	58,9	4,11	6,29	6,10
1,8 —2,1	5	11	8	7	18	7	12	7	4	6	8	10	6	9	2	6	5	4	4	2		1	1	2	2	1	1	3	63	84	152	131,8	4,17	9,20	9,03
Всего . . .																													293	323	Средн.		4,09	$\sqrt{\frac{\overline{\sigma^2}}{v\lambda}} = 2{,}4 \cdot 10^{12}$	

Таблица 4

Раствор триэтаноламинолеата в трансформаторном масле $c = 7{,}75 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 3{,}75 \cdot 10^{-13}$ мо/см

Радиус μ	Число капель данного класса с абсолютным зарядом																					Общее число капель			$\overline{\sigma^2}$	$\frac{\overline{\sigma^2}}{v} \cdot 10^{-12}$	$\overline{\lvert\sigma\rvert}$ эксп.	$\overline{\lvert\sigma\rvert}$ выч.
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	17	19	21	22	24	—	+	Всего				
0,5 —0,55	61	59	27	3																		37	52	150	1,29	2,11	0,80	0,77
0,6 —0,65	52	60	31	6	3																	48	52	152	1,88	1,82	1,00	1,07
0,75—0,8	24	51	36	21	8	3	1															63	57	144	4,33	2,21	1,66	1,54
0,9 —1,0	22	53	25	16	14	10	4	3	1													66	60	148	7,61	2,10	2,09	2,15
1,15—1,25	23	33	29	17	18	12	12		2	3	3											72	57	152	13,1	1,80	2,76	3,06
1,4 —1,6	17	24	17	14	14	14	10	17	8	2	5		3		2	1						54	77	148	28,4	1,98	4,16	4,28
1,8 —2,1	9	14	12	13	9	15	11	6	7	8	5	3	6	4	6	3	2	1	1	1	1	67	61	137	67,0	2,12	6,42	6,33
Всего . . .																						407	416	Средн. . . .		2,01	$\sqrt{\frac{\overline{\sigma^2}}{v\lambda}} = 2{,}3 \cdot 10^{12}$	

Таблица 5

Раствор триэтаноламинолеата в трансформаторном масле $c = 6{,}59 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 1{,}38 \cdot 10^{-13}$ мо/см

Радиус μ	Число капель данного класса с абсолютным зарядом												Общее число капель			$\overline{\sigma^2}$	$\frac{\overline{\sigma^2}}{v} \cdot 10^{-12}$	$\overline{\lvert\sigma\rvert}$ эксп.	$\overline{\lvert\sigma\rvert}$ выч.
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	—	+	всего				
0,5 —0,55	107	42	2										23	21	151	0,33	0,541	0,30	0,29
0,6 —0,65	98	46	5	2									24	29	151	0,55	0,544	0,41	0,45
0,75—0,8	70	64	18	2	1								49	36	155	1,10	0,562	0,71	0,72
0,9 —1,0	45	83	19	7	1		1						44	67	156	1,76	0,486	0,97	1,05
1,15—1,25	38	66	19	13	10	3		3					57	57	152	4,22	0,580	1,44	1,55
1,4 —1,6	22	47	38	18	11	7	4	1	2	2			54	76	152	7,86	0,549	2,11	2,25
1 8 —2,1	8	23	16	25	17	18	13	3	4	5	1	2	64	63	135	20,0	0,633	3,68	3,33
												Всего . . .	315	349	Средн.		0,556	$\sqrt{\frac{\overline{\sigma^2}}{v\lambda}} = 2{,}0 \cdot 10^{12}$	

Таблица 6

Раствор триэтаноламинолеата в трансформаторном масле $c = 5{,}88 \cdot 10^{-3}$ м/л, $\lambda = 0{,}62 \cdot 10^{-13}$ мо/см

Радиус μ	Число капель данного класса с абсолютным зарядом									Общее число капель			$\overline{\sigma^2}$	$\frac{\overline{\sigma^2}}{v} \cdot 10^{-12}$	$\overline{\lvert\sigma\rvert}$ эксп.	$\overline{\lvert\sigma\rvert}$ выч.
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	—	+	всего				
0,5 —0,55	179	22	1							10	13	202	0,13	0,211	0,12	0,12
0,6 —0,65	164	37	1							19	19	202	0,20	0,197	0,19	0,20
0,75—0,8	101	52	5							26	31	158	0,44	0,226	0,33	0,35
0,9—1,0	69	69	10	1						35	45	149	0,79	0,219	0,62	0,56
1,15—1,25	49	78	15	4	2					54	45	148	1,39	0,191	0,86	0,90
1,4 —1,6	40	63	30	14	4	1		1		57	56	153	2,92	0,204	1,26	1,33
1,8 —2,1	21	31	45	24	12	8	4	2	3	66	63	150	8,35	0,264	2,29	2,07
									Всего . . .	267	272	Средн.		0,216	$\sqrt{\frac{\overline{\sigma^2}}{v\lambda}} = 1{,}9 \cdot 10^{12}$	

рис. 4, на котором отложена в билогарифмическом масштабе зависимость среднего значения величины $\frac{\overline{\sigma^2}}{v} = 2N$ от удельной электропроводности раствора. Экспериментальные точки в общем ложатся близко к теоретической прямой, нанесенной в предположении, что удельная электропроводность λ пропорциональна N, т. е. что подвижность ионов не меняется с концентрацией. Наблюдаемый некоторый ход константы $\sqrt{\frac{\overline{\sigma^2}}{v\lambda}}$ (см. нижнюю строку под табл. 3—6), возможно, связан отчасти с тем, что при увеличении концентрации происходит уменьшение подвижности ионов из-за увеличения комплексности последних и, таким образом, концентрация ионов растет более резко, чем электропроводность.

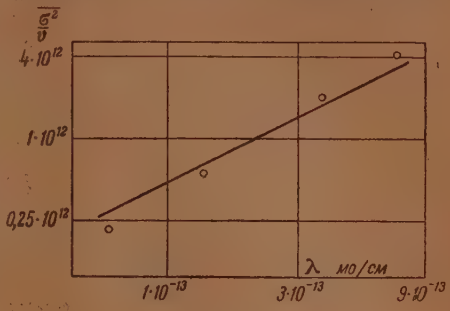


Рис. 4

IV

Изложенный материал, по нашему мнению, не оставляет сомнений в том, что образование зарядов на каплях при распылении жидкостей вызвано флуктуациями в распределении ионов. Полученный результат дает возможность использовать измерения среднего квадратичного заряда распыляемых капель для определения по формуле (5) истинной концентрации ионов (точнее, ионной крепости $\frac{wN}{2}$) в диэлектрических жидкостях с очень низкой D. Метод этот представляется тем более ценным, что именно для таких диэлектрических жидкостей обычный электрохимический метод определения концентрации ионов из измерений электропроводности в значительной мере теряет свою действенность, с одной стороны, вследствие отсутствия данных о величине подвижности ионов, связанного с незнанием природы ионов и невозможностью изучить какое-либо вещество в этих жидкостях в состоянии полной диссоциации; с другой стороны, из-за экспериментальных трудностей, связанных с необходимостью измерять крайне малые углы потерь в широком интервале частот для выделения ионной составляющей электропроводности.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные могут быть использованы для ориентировочного определения подвижности ионов, содержащихся в исследованном трансформаторном масле, и для более точного определения подвижности ионов триэтаноламинолеата в масле. Считая приближенно, что измеренная постоянным током электропроводность трансформаторного масла $\lambda = 2{,}55\cdot10^{-13}$ мо/см является истинной мерой его ионной проводимости, получим из измеренного значения константы $\frac{\overline{\sigma^2}}{v} = 2N$ значение подвижности $U+V = \frac{6\cdot10^{23}\lambda}{N} = 0{,}26$ при вязкости 0,23 пуаз. Это значение подвижности по порядку величины согласуется с вычисленным Герцфельдом [10] из измерений распределения пространственного заряда в трансформаторном масле ($U+V = 0{,}34 \pm 50\%$ при вязкости 0,35 пуаз). Для ионов триэтаноламинолеата, как указывалось выше, значения электропроводности, полученные при помощи переменного и постоянного тока, совпадают. Из значений константы $\frac{\overline{\sigma^2}}{v}$ и данных по электропроводности табл. 3—6 получим среднее значение подвижности $U+V = 0{,}27$ при вязкости 0,27 пуаз.

Автор приносит искреннюю благодарность И. В. Петрянову за ряд ценных советов.

Выводы

1. Дан расчет величины флуктуационных зарядов в жидкостях, содержащих ионы.

2. Изучена экспериментально электризация капель при распылении жидкостей в области концентраций ионов от $1 \cdot 10^{-11}$ до $3 \cdot 10^{-9}$ м/л для капель радиусом от 0,5 до 2 μ. Показано, что полученные результаты хорошо согласуются с флуктуационной теорией происхождения зарядов распыляемых капель.

3. На основе полученных результатов предложен новый метод неэлектрохимического определения концентрации ионов (ионной крепости) в диэлектрических жидкостях.

Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория аэрозолей
Москва

Поступила
21.VI.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Натансон, ДАН, 53, 119, 1946.
2. М. А. Леонтович. Статистическая физика, стр. 122, М., 1944.
3. М. А. Леонтович, ДАН, 53, 115, 1946.
4. Г. Л. Натансон, ДАН, 59, 83, 1948.
5. Н. А. Фукс и И. В. Петрянов, Журн. физ. хим., 4, 567, 1933.
6. П. В. Лисовский, Журн. физ хим., 14, 521, 1940.
7. И. В. Петрянов, П. В. Лисовский, Г. Л. Натансон, Заводская лаборатория, стр. 1219, 1948.
8. Н. А. Фукс, И. В. Петрянов и Ротцейг, ЖЭТФ, 6, 529, 1936.
9. A. Gemant, J. Chem. Phys., 14, 424, 1946.
10. K. F. Herzfeld, Phys. Rev., 37, 287, 1931.

О ПРИРОДЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко

Эвтектика есть сплав из компонентов, обладающих ограниченной взаимной растворимостью, состоящий из совокупности фаз, имеющий наименьшую температуру плавления, и кристаллизации по сравнению со сплавами, достаточно близкими по составу.

Данное определение понятия об эвтектике представляет сумму необходимых признаков, согласно которым эвтектические сплавы могут быть выделены из других типов сплавов.

По этим признакам эвтектика отличается, например, от химического соединения своеобразием аддитивного расположения фаз и отсутствием стехиометрических соотношений между составляющими ее компонентами.

Наличие наименьшей температуры плавления и кристаллизации эвтектик по сравнению со сплавами, достаточно близкими по составу, указывает на отличие их от механических аддитивных смесей.

Несмотря на это, ряд исследователей рассматривали эвтектические сплавы как близкие к химическим соединениям [1, 2, 3, 4], большинство же исследователей считает эвтектики механическими смесями [5, 6, 7].

Указанные выше признаки отличают эвтектические сплавы от других сплавов, но не включают в себя необходимые и достаточные условия образования и устойчивого сосуществования фаз эвтектических сплавов. Без знания этих условий природа эвтектических сплавов останется неразгаданной. Накопленные экспериментальные данные об эвтектиках дают возможность сформулировать эти необходимые и достаточные условия. Сформулируем их в виде следующих трех принципов.

Первый принцип (однородности). Аддитивная совокупность фаз, образующих эвтектический сплав, всюду химически однородна. Введение этого принципа продиктовано условием нонвариантности температуры плавления и затвердевания эвтектических сплавов.

Второй принцип (контактности). В достаточно малом, произвольно взятом объеме эвтектического сплава составляющие его фазы имеют общий контакт.

Данный принцип вытекает из общих представлений, развиваемых авторами о природе эвтектики, согласно которым, свойства эвтектических сплавов определяются своеобразным промежуточным состоянием среды, образованной в месте взаимного общего контакта фаз сплава в результате взаимного пристраивания их кристаллических решеток.

Третий принцип (равновероятности). Вероятность первичного возникновения зародышей в жидком эвтектическом сплаве одинакова для всех фаз.

Этот принцип неизбежно вытекает из предположения, что первичная кристаллизация отдельных фаз возникает вследствие статистических флуктуационных процессов местных концентрационных и температурных изменений в жидких эвтектических сплавах. Впервые этот принцип, для случая бинарной эвтектики был сформулирован Лашко [8] и А. А. Бочваром [9].

При формулировке принципа контактности мы исходили из следующих фактов и допущений. В бинарных жидких эвтектиках собственно эвтектическая кристаллизация (как показал Бочвар [10] и подтвердили другие

авторы [11,12]) начинается только после осуществления контакта самостоятельно возникших вследствие флуктуационных процессов зародышей двух фаз. Неоднократно было показано, что при простом контакте двух твердых металлов, образующих простую эвтектику, оплавление металлов по месту контакта наступает при температуре плавления соответствующей эвтектики [13, 14].

Нами показано, что плавление эвтектических сплавов происходит не только при контакте двух металлов, образующих бинарную эвтектику, но и при контактировании трех и четырех фаз, образующих тройную и четверную эвтектики *.

При экспериментах, как и следовало ожидать, образование эвтектики в месте контакта зависело от способа осуществления контакта, что видно из табл. 1.

Таблица 1

Пластинка I	Темпер. плавл. °С	Пластинка II	Темпер. плавл. °С	Темпер. контакт. плавлен. °С	Время начала плавления	Примечание
Pb	327	Bi	271	130—135	1,0 час	Плавление наступило
Sn—Pb	183	Bi	271	100—105	~2,0 »	То же
Pb—Cd	248	Bi	271	95—100	~2,0 »	»
Pb—Cd—Sn	145	Bi	271	75—68	~2,5 »	»
Pb—Sn	183	Cd—Bi	144	75—68	~4 »	Местное оплавление в небольшом числе областей

Образование жидкой фазы в месте контакта производилось при 5—10° С выше эвтектической температуры. В структуре выплавленного вещества были представлены все составляющие эвтектику фазы. Получить пятифазную эвтектику путем такого контактирования пяти разных фаз не удалось.

Для дальнейшего важно сделать допущение о природе вещества, находящегося в месте контакта и вблизи него. Будем считать, что оно по свойствам и структуре является промежуточным по отношению к свойствам решеток прилегающих фаз. Отождествление этого вещества с особым химическим соединением считаем невозможным. Возможность существования такого промежуточного вещества в случае бинарных систем доказана в экспериментах по осаждению (осуществляемому электролитическим путем, катодным осаждением и др.) одного кристаллического вещества на другом. Как известно, осаждаемое вещество, приспособляясь к силовому полю подкладки, может принимать в тонких слоях структуру, не свойственную ему в свободном состоянии. Такое приспособление одного вещества к другому нашло выражение в виде принципа размерного и ориентационного соответствия [15]. В частности, высокая твердость, получаемая иногда в электролитических осадках, объяснялась искажающим влиянием силового поля подкладки, способствующего образованию сильно деформированной кристаллической решетки осаждаемого вещества [16].

Такой же процесс, повидимому, имеет место и при кристаллизации эвтектики. Так называемый термический наклеп [17, 18, 19, 20] в эвтектических сплавах можно объяснить особенностями кристаллизации эвтектик, способствующих искажению решетки промежуточного вещества. Трудность снятия термического наклепа путем отжига объясняется той же причиной.

* Контакт осуществляется путем соприкосновения двух отшлифованных пластинок и нагревом их в печи сопротивления.

Особенности поведения эвтектических сплавов при коррозии также можно объяснить наличием в месте контакта фаз вещества с особенным промежуточным состоянием (меньшей энергией активации, меньшей температурой плавления, чем прилегающие фазы, и т. д.). Многие исследователи, считавшие, что эвтектические сплавы являются механической смесью, утверждали, что эти сплавы должны корродировать сильнее, чем близлежащие за- и доэвтектические сплавы, и что их склонность к коррозии будет определяться коррозиоустойчивостью менее благородной фазы и ее электрохимическим потенциалом [21, 22, 23].

Между тем в ряде исследований [24, 25, 26], в том числе и наших проведенных на сплавах Zn—Cd в 20%-ном растворе H_2SO_4, показано, что многие эвтектические сплавы обладают большей сопротивляемостью коррозии, чем сплавы с близким химическим составом. Это указывает на то, что электрохимический потенциал в месте контакта фаз эвтектических сплавов нельзя отождествлять с электрохимическим потенциалом контакта, осуществляемого, например, механическим путем.

При учете особенностей состояния вещества, находящегося в местах контакта всех фаз эвтектики, остается в силе концепция электрохимической теории коррозии. Если же считать, что эвтектический сплав является механической смесью, то надо поставить под сомнение и эту общепринятую теорию коррозии, что недавно и сделал Клячко [27].

На основании вышеуказанных принципов об условиях возникновения и сосуществования фаз в эвтектических сплавах можно получить важные выводы об ограниченности числа фаз в них. В свое время Иенеке [28] на основании своеобразно понимаемого им принципа однородности пытался из чисто геометрических соображений доказать невозможность существования эвтектик с числом фаз выше четырех.

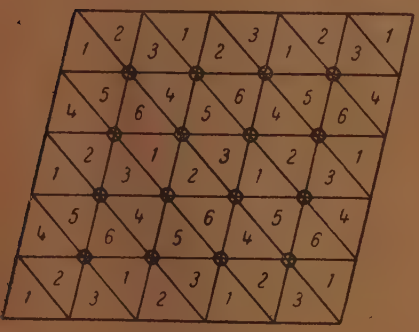


Рис. 1

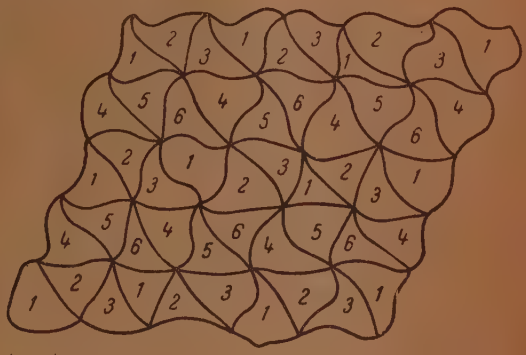


Рис. 2

Можно показать, что первые два принципа допускают существование эвтектик с числом фаз выше четырех. В подтверждение этого приведем пример. Будем считать, что фазы расположены в виде волокон. Тогда можно ограничиться рассмотрением плоской задачи. Сечение фаз на плоскости, имеющих обычно случайные очертания, непрерывно заполняющие плоскость, можно представить как топологическое преобразование отдельных геометрически правильных фигур, без пропусков, заполняющих плоскость. Как известно, такое заполнение плоскости можно осуществить с помощью параллелограмов или треугольников, которые в свою очередь возможно разделить прямыми линиями на несколько плоских фигур.

В полученных фигурах можно разместить различные фазы, обозначив их цифрами таким образом, что в достаточно малой произвольно выбранной области найдутся точки общего контакта более чем четырех фаз.

На рис. 1, например, показана возможность осуществления принципа контакта для 6 фаз. На рис. 2 показано возможное топологическое преобразование контуров отдельных фаз, без разрывов сплошности.

Ограниченность возможного числа фаз в эвтектических сплавах следует только из третьего (физического) принципа равновероятности. Это можно усмотреть из следующих рассуждений. Вероятность существования многофазных эвтектик, несомненно, однозначно и монотонно связана с вероятностью возникновения в заданном месте совокупности из m зародышей разных фаз, распределенных с какой-то средней плотностью по всему объему сплава.

Для нахождения вероятности такого события используем классическую схему определения вероятности различного распределения N разных объектов в n объемах при условии, что попадание любого объекта в любой из объемов (в нашем случае возникновения зародыша любой из m фаз), равновероятно и равно P. Тогда вероятность нахождения в данном объеме объектов, как известно, равна

$$P_m = C_N^m \cdot P^m \cdot (1 - p)^{N-m}.$$

Если N достаточно велико и $p = \frac{K}{N}$ достаточно мало (где K — среднее число объектов в единице объема), то получается известное соотношение Пуассона

$$P_m = \frac{K^m}{m!} e^{-K}.$$

Возьмем случай распределения N химических элементов в единичных объемах. N будем считать равным ~ 50. Вероятность попадания любого элемента в любой единичный объем достаточно мала и равна $P = \frac{1}{50}$ (принцип равновероятности), что дает право применить формулу Пуассона (при $K = 1$).

Следовательно, вероятность существования в данном объеме зародышей фаз (принцип однородности и контактности) можно представить в виде:

$$P_m = \frac{1}{em!}.$$

Как видно из приведенной формулы, вероятность совместного существования элементов заметно уменьшается с увеличением числа m. В табл. 2 сопоставлены относительные значения вероятностей $\frac{P_m}{P_{II}}$, приведенные к вероятности среднего распределения двух элементов, и относительные числа экспериментально определенных m-фазных простых эвтектик (без наличия химического соединения) к числу двойных эвтектик. Для нахождения последнего отношения использованы данные, полученные при подсчете простых двойных эвтектик среди известных бинарных сплавов, приведенных у Гансена [29]. Таких простых бинарных эвтектик оказалось 49. По данным Иенека [30], найдено 14 тройных простых эвтектик и 5 четверных простых эвтектик. Пятерные эвтектики не обнаружены.

Получена однозначная зависимость изменения относительных величин.

Сопоставление относительной вероятности совместного существования m-элементов и относительного числа m-фазных эвтектик ясно указывает на ограниченность возможного существования числа фаз в эвтектиках вследствие практически ничтожной вероятности совместного существования в указанном смысле свыше 4 фаз. Практическая и теоретическая важность такого заключения несомненна.

Специфику эвтектических сплавов можно дополнительно выяснить термодинамическим путем, используя метод подсчета внутренней энергии

Таблица 2

Число элементов	Относительная вероятность $\frac{P_m}{P_s}$	Относительное число m-фазных эвтектик
2	1	1
3	0,3333	0,2857
4	0,0833	0,1020
5	0,0166	$<0,02$
6	0,0028	

вещества, введенный Бете [31]. Метод Бете был применен к расчету отдельных деталей равновесных диаграмм состояния. Беккер [32] применил этот метод для расчета кривой растворимости и для распада твердых растворов. Пинес [53] применил этот метод для расчета бинарных диаграмм состояния. Он вывел критерии различимости отдельных типов диаграмм состояния по элементарной энергии связи атомов. Данилов и Каменецкая [34] уточнили расчет Пинеса.

В этих работах не исчерпана возможная интерпретация особенностей бинарных диаграмм состояния на основе метода Бете.

С помощью этого метода удается изучить некоторые интересные особенности поведения эвтектик в жидком и твердом состояниях. Для более ясного представления возможностей метода в применении к эвтектике необходимо изложить основные предпосылки метода и допущения, накладываемые на взаимосвязь атомов, образующих равновесную систему.

Потенциальная энергия конгломерата взаимосвязанных атомов двух сортов A и B, образующих твердый или жидкий раствор, представляется в виде адитивной суммы элементарных энергий связи пары атомов $A - A$, $A - B$, и $B - B$, соответственно равных V_{aa}, V_{ab}, V_{bb}. Для упрощения допускается, что энергия связи пары атомов не зависит от концентрации раствора. Предполагается, что объем тела не изменяется. Финкельштейн [35] расчетным путем показал, что корреляция атомов практически не изменяет общей энергии системы, но значительно усложняет расчет. Поэтому в дальнейшем мы пренебрегаем корреляцией.

Обозначим концентрацию атомов сорта B через x, число атомов в единице объема через N, координационное число через z.

Тогда потенциальная энергия раствора атомов A и B, статистически распределенных в теле, представится в следующем виде:

$$U = Nz\left[x(1-x)V_0 + \frac{(1-x)}{2}V_{aa} + \frac{x}{2}V_{bb}\right].$$

Через V_0 обозначена энергия смешения

$$V_0 = V_{ab} - \frac{V_{aa} + V_{bb}}{2}.$$

Она имеет важное значение, так как всякий акт обмена двух рядом расположенных атомов местами приводит к изменению энергии всей системы на величину V_0.

Среднюю энергию, приходящуюся на один атом A или B $\left(\frac{z}{2}V_{aa}\right.$ или $\left.\frac{z}{2}V_{bb}\right)$, обозначим через V_a и V_b.

Введем также обозначение $zV_0 = V$.

При сделанных выше допущениях анализ условий равновесия естественно необходимо вести с помощью свободной энергии.

Энтропию системы представим в виде

$$S = (1-x)\,S_A + xS_B + k\ln W,$$

где S_A и S_B — энтропии фаз A и B без смешения, а W — термодинамическая вероятность распределения N атомов из $N(1-x)$ атомов сорта A и Nx атомов сорта B.

Тогда свободная энергия, приходящаяся на один атом, будет равна

$$f = [x(1-x)V + (1-x)V_a + xV_b] + kT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] - \frac{T}{N}[(1-x)S_A + xS_B].$$

Как показывает элементарный анализ, функция свободной энергии бинарных систем при наличии растворимости имеет или один минимум, или два минимума с одним максимумом, в зависимости от величины V.

Действительно, минимум будет при $f''(x) > 0$ или $-2V + \frac{kT}{x(1-x)} > 0$.

Так как $\max x(1-x) = \frac{1}{4}$, то

$$V < 2kT.$$

Функция свободной энергии имеет два минимума и один максимум при конечном V, удовлетворяющем условию

$$V > 2kT.$$

Как известно из термодинамического анализа, производимого геометрическим методом [36, 20], представление характеристической функции в виде кривой с одним минимумом указывает на полную растворимость компонентов, а представление ее в виде кривой с двумя минимумами и одним максимумом указывает на ограниченную растворимость.

Полученные соотношения можно интерпретировать физически. Энергия смешения в случае полной растворимости по порядку величины меньше тепловой энергии (kT), приходящейся на одну связь

$$V_0 < \frac{kT}{\frac{z}{2}}.$$

Следовательно, для объединения разнородных атомов, способных образовывать непрерывный ряд растворов, достаточно энергии теплового движения, всегда имеющейся в наличии. Если же разнородные атомы обладают такими особенностями, что для их объединения в растворе недостаточно энергии теплового движения, то они или вообще не растворимы между собой

$$V_0 > kT,$$

или растворимы в пределах, достаточных для их связи с помощью тепловой энергии.

Диаграммы состояния с непрерывным рядом твердых растворов: 1) типа «сигары», 2) с максимумом и 3) с минимумом характеризуются тем, что их свободные энергии в жидком f_1 и твердом состоянии f_2 имеют по одному максимуму, смещенных между собой. Следовательно, в жидком и твердом состоянии тепловой энергии достаточно для удержания компонентов в растворе

$$V_{1\,ж} < 2kT \quad \text{и} \quad V_{2\,тв} < 2kT.$$

Диаграммы состояния с эвтектиками и перитектиками отличаются от диаграммы с непрерывной растворимостью тем, что для растворимости компонентов в жидком состоянии достаточно тепловой энергии

$$V' < 2kT$$

и они образуют непрерывный ряд растворов, а для объединения их в твердом состоянии тепловой энергии оказывается недостаточно, они дают ограниченную растворимость и их энергия смешения связана соотношением

$$V'' > 2kT.$$

Для более детального анализа обратимся к условиям равновесия жидкой фазы со свободной энергией $f_1(x)$ и твердой фазы со свободной энергией $f_2(y)$.

Условия равновесия:

$$\frac{df_1(x)}{dx} = \frac{df_2(y)}{dy}; \quad f_1(x) - x\frac{df_1(x)}{dx} = f_2(y) - y\frac{df_2(y)}{dy}.$$

Если ввести тепловую энергию фазового перехода

$$V' - V'' = \frac{Q_{пл}}{N} = \frac{T_{пл}(S' - S'')}{N}$$

и обозначить через q

$$q = \frac{S' - S''}{kN} \left(q_A = \frac{S_A' - S_A''}{kN} = \frac{Q_{пл}\,A}{kNT_A}\right)$$

с соответствующими индексами, отвечающими компонентам A и B, то получим следующие два уравнения (после несложных преобразований)

$$x^2V' - y^2V'' + kq_A(T_A - T) + kT\ln\frac{1-x}{1-y} = 0,$$

$$(1-x)^2V' - (1-y)^2V'' + kq_B(T_B - T) + kT\ln\frac{x}{y} = 0.$$

Диаграмма состояния с непрерывной растворимостью в жидком и твердом состоянии без общей точки («сигара») возможна при

$$V' = V'' < 2kT$$

или

$$\frac{V_0'}{V_0''} = \frac{Z''}{Z'}.$$

Осуществимость такого состояния возможна в двух случаях.

1) Координационные числа Z' и Z'' равны, тогда и энергии смешения тоже равны $V_0' = V_0''$.

2) Если координационные числа в жидком и твердом состоянии не равны ($a = \text{const}$)

$$Z'' = aZ',$$

то энергии смешения связаны соотношением $V_0' = aV_0''$.

При наличии на кривых с непрерывной растворимостью общей точки, как видно из [10], необходимо вытекает: $V' < V''$ (наличие минимума) или $V'' < V'$ (наличие максимума).

Такие диаграммы возможны, во-первых, при неизменяемости координанационных чисел в жидком и в твердом состоянии $Z' = Z''$, тогда

$$V_0' < V_0''$$

или

$$V_0'' < V_0'.$$

Во-вторых, это возможно и при одинаковых энергиях смешения, но при этом координационные числа должны быть связаны соотношением

$$Z' < Z'' \quad \text{(наличие минимума)},$$

или

$$Z' > Z'' \quad \text{(наличие максимума)}.$$

Диаграммы состояния при непрерывной растворимости в жидком состоянии и ограниченной растворимости в твердом состоянии связаны соотношением $V' < 2kT$ и $V'' > 2kT$, или $V'' > V'$.

Согласно термодинамическому анализу эвтектика появляется в том случае, когда минимум характеристической функции жидкой фазы находится между минимумами характеристической функции твердой фазы. В пределах сделанных допущений о виде функций f_1 и f_2 это возможно при небольшой разности $T_B - T_A$.

Диаграмма с перитектикой имеет место, когда минимум функции f_1 смещен за минимумы функции f_2. Это осуществляется при $T_B \gg T_A$.

Следовательно, эвтектика при наличии ограниченной растворимости компонент возможна, если

$$V' < 2kT < V''.$$

Возможны два случая осуществления эвтектик.

1) Координационные числа Z' и Z'' равны ($Z' = Z'' = e$); тогда

$$V_0'' > V_0', \; V_0'' > \frac{2k}{e} T \quad \text{и} \quad V_0' < \frac{2k}{e} T.$$

2) Энергии смешения равны $V_0'' = V_0' = V$; тогда координационные числа должны удовлетворять неравенствам

$$Z'' > Z'.$$

Подобный анализ нетрудно провести относительно диаграмм состояния с ограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии.

Следовательно, эвтектики характеризуются по сравнению с другими сплавами трудностью процессов взаимного смещения компонентов в твердом растворе, где они объединяются по правилу контакта, и относительной легкостью взаимного смешения в жидком состоянии.

В эвтектиках тепловая энергия недостаточна для полного смешения компонентов в твердом состоянии. Если сделать естественное допущение, что уже в предкристаллизационный период тепловая энергия становится недостаточной для образования непрерывного твердого раствора, то легко представить, что в таком состоянии в жидкой эвтектике весьма вероятно возникновение флуктуационных образований компонентов.

Величина таких образований и их относительная устойчивость могут служить причиной повышения вязкости жидких эвтектик в предкристаллизационный период, что неоднократно подтверждено экспериментально для металлических и органических бинарных эвтектик.

Всесоюзный институт
авиационных материалов
Москва

Поступила
30.IV.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Горбов, ЖРФ-ХО, **41**, 8, 1909.
2. D. Stockdale, Journ. Inst. Met., **43**, 1, 1930.
3. Н. В. Гевелинг, Труды В. В. А. РККА Сб. № 7, стр. 33, 1936.
4. Rudberg, Annales de chimie et de physique 48, **353**, 1831.
5. А. Финдлей, Правило фаз и его применение, 1937.
6. К. Бунин, Отбеленный чугун, 1947.
7. Н. Курнаков и Жемчужный, Изв. СПб., политехн. ин-та, **9**, 1908.

8. А. А. Бочвар, Кинетика кристаллизации эвтектических сплавов, 1935.
9. Н. Ф. Лашко, Труды Харьковского университета, 1940.
10. А. А. Бочвар, Структура и литье цветных металлов и сплавов, 1945.
11. Я. В. Гречный, Металлург, № 10—11, 1939.
12. К. Бунин и С. Раппопорт, Металлург, № 11, 1938.
13. Gallock, Phil. Soc. Washington, Febr. 18, 1888.
14. Д. Саратовкин и П. Савинцев, ДАН, нов. серия, 33, 4, 303, 1941.
15. П. Д. Данков, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 16, 1, 1943.
16. Н. Ф. Лашко, Труды Харьковского университета, 1939.
17. А. Глазунов и М. Матвеев, Изв. СПб. политехнич. ин-та, 1906.
18. P. Salday, Journ. Inst. Metals, 41, 289, 1929.
19. А. Сапожников, ЖРФ-ХО, 40, 1908.
20. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физ.-хим. анализа, 1947.
21. Першке и Клинов, Химическое сопротивление материалов 26—27, 38, 1940.
22. А. А. Бочвар, Металловедение, 190, 1945.
23. В. Кренинг, Коррозия металлов, 1940.
24. А. И. Шульпин и В. В. Скорчеллетти, Химич. разрушение металлов, 115—116, 1935.
25. E. Grube u. A. Burkhardt, Z. Metallk., H. 7, 1929.
26. Н. С. Курнаков и А. А. Ахназаров, Изв. СПб. политехн. ин-та, 9, 1908.
27. Ю. Клячко, ДАН, 61, 7, 1947.
28. E. Jänecke, Kurzgefasstes Handbuch aller Legierung, 1937.
29. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 1941.
30. E. Janecke, Z. Metallk., H. 11, 1937.
31. H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. (A), 100, 552, 1935.
32. R. Bekker, Ann. Phys., 32, 1938.
33. Б. Пинес, ЖЭТФ, 13, 11—12, 1943.
34. В. П. Данилов и Каменецкая, Журн. физ. хим., 22, 1, 69, 1948.
35. В. П. Финкельштейн, ЖЭТФ, 10, 3, 1940.
36. Б. Млодзеевский, Теория фаз. ОНТИ, 1937.

СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

IV. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ОЛОВА И ОЛОВЯННО-НАТРИЕВЫХ СПЛАВОВ

Н. Л. Покровский и Н. Д. Галанина

1. Введение

Это сообщение является продолжением серии работ [1], посвященных исследованию свойств жидких металлов. Здесь описывается методика, разработанная для измерения поверхностного натяжения металлов (σ в дальнейшем), пригодной до температур не выше 450° С. Кроме того, излагаются результаты измерений σ чистого олова и его сплавов с натрием. Выбор этой системы был продиктован желанием исследовать поведение в ней натрия, для которого по правилу обобщенных моментов В. К. Семенченко [2] следует ожидать значительной поверхностной активности на поверхности олова. Одновременно, правда, пока в очень скромных масштабах, был поставлен вопрос о влиянии второго компонента (Na) на образование твердой фазы, т. е. на процессы кристаллизации.

В литературе известны данные по измерению σ олова, в меньшей степени натрия (см. обзорную статью одного из авторов совместно с В. К. Семенченко [3]), но для системы Sn — Na подобного рода задача решается впервые.

2. Описание методики

В работе был использован метод максимального давления в капле [4, 5]. Основное затруднение при конструировании измерительного прибора заключалось в необходимости предусмотреть удаление металла в специальный приемник, не нарушая при этом вакуума, с тем чтобы прибор можно было использовать для последующих измерений. Выполнение этой операции в методическом отношении достигалось различными путями [6]. Здесь был использован способ, предложенный В. А. Константиновым. Прибор, служивший для измерения σ и выполненный из обычного стекла, схематически представлен на рис. 1. Исследуемый образец металла в специальном стеклянном тигельке помещался в трубку d, расположенную вне печки A; перед опытом прибор подвергался длительной термовакуумной обработке; после этого на d надевалась печь (на рисунке не показана), металл плавился и стекал в измерительный прибор, имеющий требуемую температуру. Количество металла было всегда таким, что его уровень в трубке b оказывался несколько выше конца капилляра k; оба эти уровня фиксировались при помощи катетометра. Во время опыта трубку b можно было соединять специальным краном с источником водорода, создавая таким образом давление для формирования капель, и прекращать их формирование, соединяя b тем же краном с откачкой. Давление (в момент падения первой капли) регистрировалось специальным манометром. Здесь важно подчеркнуть, что в трубке c, где происходило образование капель, всегда поддерживался вакуум, достигавший с применением вымораживания значения $1 \cdot 10^{-5}$ мм Hg. Использованный в опыте металл собирался в приемник a_1 и мог быть позднее подвергнут химическому и металлографическому анализам. Оставшийся металл после опыта переводился из измерительной части прибора в приемник a_2; для этого создавалось равномерное и достаточное давление в трубках b и c, тогда металл по узкой трубке l без остатка передавливался в приемник a_2.

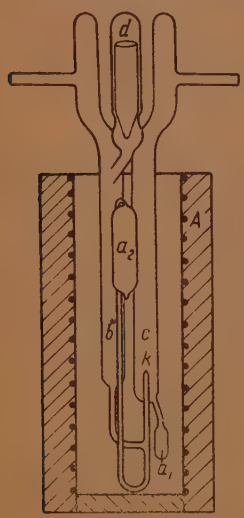


Рис. 1

3. Результаты измерения поверхностного натяжения чистого олова

Основным вопросом для подобного рода исследований является чистота используемых металлов. Мы имели возможность работать со спектрально чистым и обычным техническим оловом. При этом оказалось, что полученные результаты для того и другого в пределах точности методики дали тождественные значения и при обработке экспериментальных данных все они были объединены. Это обстоятельство позволило нам в дальнейшем при изучении сплавов (Sn — Na) пользоваться для их приготовления исключительно техническим оловом.

Поверхностное натяжение олова было определено в интервале 250—450° С. Нижний предел определялся его температурой плавления (232°С), верхний предел зависел от возможности пользоваться обычным стеклом. Результаты измерений представлены на рис. 2; там же для сравнения показаны данные, полученные другими авторами (кривая *1* — Хогнес, кривая *2* — Зауервальд, кривая *3* — Биркумшоу, кривая *4* — по нашим

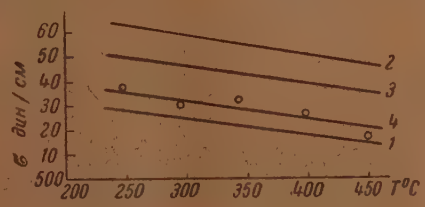


Рис. 2

данным). Каждая точка кривой является средним взвешенным результатом 3—4 опытов; при этом отдельный опыт включал 7—10 измерений; максимальная ошибка, с которой они производились, не превышала 0,5 дин/см; для ее подсчета была найдена формула $\Delta\sigma_{max} = 4q_0$, где q_0 — вероятная ошибка средневзвешенного результата; кроме того, имела место дополнительная систематическая ошибка, составлявшая 2,5 дин/см и зависящая от неточностей при измерении радиуса капилляра.

Расчетная формула для σ имеет вид:

$$\sigma = \frac{1}{2} r P_m g \left(1 - \frac{2}{3}\frac{r}{P_m} - \frac{1}{6}\frac{r^2}{P_m^2}\right). \qquad (1)$$

Однако вторым и третьим членами при радиусе капилляра $< 0{,}3$ мм можно пренебречь, и тогда:

$$\sigma \cong \frac{1}{2} r g P_m,$$

где r — радиус капилляра, g — ускорение силы тяжести и P_m — максимальное давление. Последнее складывалось из величины, отсчитанной по манометру, и поправки на разность уровней капилляра и металла; для ее вычисления плотность олова [7] определялась по уравнению:

$$\rho = 7{,}01 - 0{,}00074\,(t - 232), \qquad (2)$$

где t — температура опыта.

Обработка результатов методом наименьших квадратов привела к уравнению:

$$\sigma = 537 - 0{,}078\,(t - 232). \qquad (3)$$

Представляло интерес произвести сравнение с данными других авторов; такое сравнение сделано в табл. 1 и на рис. 2; при этом оказалось, что результаты, полученные методом максимального давления, находятся в луч-

шем согласии между собой, чем данные, найденные другими методами. Это обстоятельство, по нашему мнению, является результатом того, что не все известные методы могут быть одинаково пригодны для жидких металлов [6].

Рассмотрим вопрос, связанный с применением водорода для создания давления, поскольку по целому ряду причин может возникнуть сомнение в целесообразности его использования. Остановимся на двух из них, наиболее существенных. Для металлов, например, известны химические соединения с водородом — так называемые гидриды; в случае олова они известны только в газообразном состоянии, а получение их возможно при тлеющем разряде с оловянными электродами в атмосфере водорода. Экспериментальная обстановка наших исследований была такой, при которой химическое взаимодействие подобного рода абсолютно исключалось.

Многие металлы в той или иной степени являются растворителем для водорода. К сожалению, данные по его растворимости в олове очень ограничены. Хансен [15], ссылаясь на работы, выполненные в 1912 г., утверждает, что водород не растворяется в олове ни в твердом, ни в жидком состоянии до температуры 800°. В более поздней работе Ивазе [17] обнаружена ничтожная растворимость водорода. Смиттельс [16] считает эти данные ненадежными, но вместе с тем каких-либо других сведений не дает.

Представляет интерес сравнить поверхностные свойства жидких металлов со свойствами диэлектрических жидкостей. Для этого были вычислены константы Этвеша, парахор и полная поверхностная энергия.

Константа Этвеша для олова вычислялась по формуле:

$$k = \frac{\sigma_1 \left(\frac{M}{\rho_1}\right)^{\frac{2}{3}} - \sigma_2 \left(\frac{M}{\rho_2}\right)^{\frac{2}{3}}}{T_1 - T_2} \qquad (4)$$

где M—молекулярный вес, ρ — плотность, $(T_1 - T_2)$—температурный интервал; значения для k, вычисленные по нашим результатам и данным других авторов, представлены в табл. 2; в указанной температурной области величина k оказалась постоянной, но вместе с тем ее численное значение получилось во всех случаях чрезвычайно низкое.

Величина парахора [18], впервые введенного Сегденом на основании уравнения Бачинского [19] и Мак Леода [20], может быть выражена следующим уравнением:

$$P = \frac{M\sigma^{\frac{1}{4}}}{D - d}, \qquad (5)$$

где M — молекулярный вес, σ — поверхностное натяжение, D — плотность жидкости, d — плотность пара. Вдали от критической температуры $D \gg d$ и тогда (5) переходит в:

$$P = \frac{M\sigma^{\frac{1}{4}}}{D} = v\sigma^{\frac{1}{4}}. \qquad (6)$$

Последнее выражение раскрывает физическое содержание парахора. Известно, что молекулярный объем органических жидкостей является аддитивным, и, таким образом, парахор должен обладать этим же свойством. Другой его особенностью является температурная инвариантность. Действительно, для многих жидкостей это соблюдается. Однако парахор, вычисленный для олова, оказался зависимым от температуры (см. рис. 3 и табл. 2). На рис. 3 кривая *1* построена по данным Хогнеса, *2* — Зауервальда, *3* — Биркумшоу и *4* — по нашим данным. Для ртути аналогичную зависимость обнаружил Пугачевич [26].

Зауервальд [21] и главным образом Биркумшоу [22] предпринимали подобные вычисления для многих металлов (Pb, Bi, Sb, Cd, Zn); они пришли к аналогичным результатам, делая при этом, как нам кажется, неправильный вывод, относя металлы к ассоциированным жидкостям. На самом деле вопрос гораздо сложнее и заключается в том, что использованные ими

Таблица 1

Автор	Год	Метод	Атмосфера	$\sigma \frac{дин}{см}$ вблизи t° пл.
Квинке [8]	1868—1894	Размер и вес капель	Воздух или углекислый газ	681
Зидентопф [9]	1894		То же	612
Смит [10]	1914	Метод капиллярной депрес.	Углекислый газ	352
Матуяма [11]	1927	Вес капель	Вакуум	576
Кофман и Парр [12]	1927		Азот	524
Хогнес [7]	1921	Метод максимального давления	Водород	531
Зауервальд [3]	1926		50% — водорода 50% — аргона	565
Биркумшоу [14]	1926		Водород	551
Покровский и Галанина	1947		Вакуум	537

Таблица 2

Автор	Хогнес			Зауервальд			Биркумшоу			Покровский, Галанина		
t°	K	P	$E \frac{эрг}{см^2}$	K	P	$E \frac{эрг}{см^2}$	K	P	$E \frac{эрг}{см^2}$	K	P	$E \frac{эрг}{см^2}$
250		81,12			82,31			81,84			81,32	
300		81,43			82,65			82,17			81,65	
350		81,74			82,98			82.51			81,96	
400		82,04			83,29			86,86			82,28	
450		82,34			83,62			83,21			82,60	
250—450	0,28		570	0,33		604	0,23		591	0,266		577

соотношения не учитывают свойств электронного газа, который является обязательной составной частью всякой металлической системы.

В случае линейной зависимости $\sigma = f(T)$ полная поверхностная энергия $\left(E = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)$ не зависит от температуры. В табл 2 приведены значения E, вычисленные по данным различных авторов.

Френкель и Губанов [23] теоретически нашли для термического коэффициента поверхностного натяжения формулу:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{2}{3}\sigma\alpha - \frac{\sigma\left(c_p - c_v - \frac{3}{2}R\right)}{Q} - 0{,}84\left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{2}{3}}, \qquad (7)$$

где α — коэффициент объемного расширения, c_p — молекулярная теплоемкость при постоянном давлении, c_v — молекулярная теплоемкость при постоянном объеме, Q — скрытая теплота испарения или сублимации, R — газовая постоянная. Подсчитанный коэффициент по этой формуле оказался равным — 0,16, т. е. в два раза превышающим экспериментальное значение. Этот результат не является неожиданным, если указать, что (7) получено на основе анализа только теплового движения в твердых и жидких телах, ограниченных свободной поверхностью.

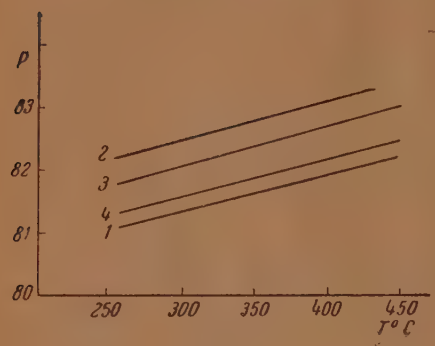


Рис. 3

4. Результаты измерения σ сплавов Sn — Na

Основную часть работы составили измерения σ сплавов олова с натрием, которые имели своей целью изучить влияние малых количеств натрия на поверхностное натяжение олова.

На рис. 4 показан прибор для получения сплавов в вакууме; он изготовлялся из обычного стекла. Процесс получения состоял в предварительной перегонке натрия в калиброванную пробирку b, где грубо можно было оценить его количество; из нее затем давлением через фильтрующие капилляры f_1 и f_2 он передавливался в ампулу, содержащую заранее отвешенный слиток чистого олова. После этого c отпаивалась под вакуумом и вновь помещалась в печь; теперь при более высокой температуре происходило смешение обоих компонентов при интенсивном перемешивании, которое достигалось вращением печки. Таким путем был получен исходный сплав, содержащий по данным химического анализа 1,89 вес.% Na и 98,18 вес.% Sn. Для опытов были приготовлены (также в вакууме) промежуточные сплавы (всего 11 образцов) с содержанием натрия от 0,006 до 0,96 вес.%. При расчетах σ принималось, что плотность сплава благодаря малым концентрациям не отличалась сильно от плотности чистого олова и поэтому принималась ей равной.

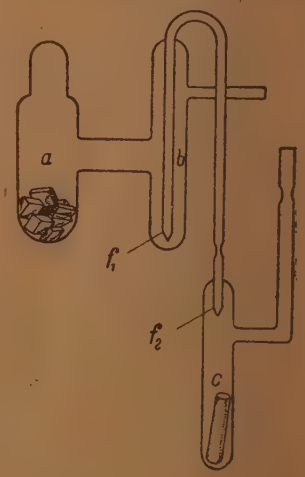


Рис. 4

Результаты измерений, как видно из рис. 5, показывают, что натрий значительно понижает поверхностное натяжение олова; этот результат находится в хорошем согласии с правилом обобщенных моментов по В. К. Семенченко.

При графической обработке результатов было найдено уравнение

$$\sigma = 532 - 38 \ln (24c + 1) + 14c, \qquad (6)$$

которое удовлетворительно передает найденную закономерность; кривая на рис. 5 построена по этому уравнению.

Отметим, что В. К. Семенченко теоретически пришел к уравнению подобного типа с тремя константами [25], при этом каждая константа имеет вполне определенный физический смысл.

Используя найденную зависимость $\sigma = f(c)$, можно при помощи уравнения Гиббса найти адсорбцию. Результаты подсчета показаны на рис. 6, где по оси ординат отложена адсорбция (в молях на см²). Здесь важно указать, что изотерма адсорбции только в области малых концентраций надежно подтверждается экспериментальными данными. При больших концентрациях имеется недостаточное количество опытных точек, чтобы делать какие-либо определенные выводы, и в связи с этим участок после максимума изображен пунктирной линией.

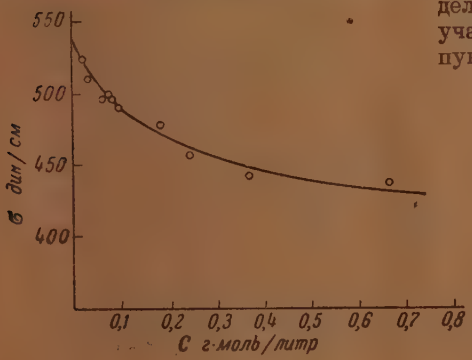


Рис. 5

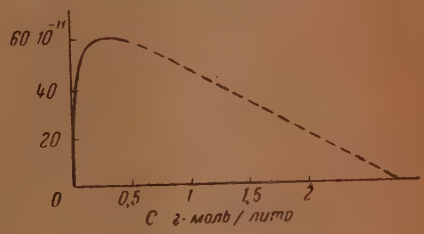


Рис. 6

Располагая значением максимальной адсорбции, можно определить толщину адсорбционного слоя [25]. Для концентрации 0,25 г. моль/л значение Γ было максимальным и равным $61{,}0 \cdot 10^{-11}$ г·моль/см²; подсчитанная толщина слоя $\delta = 1{,}7 \cdot 10^{-8}$ см; по Гольдшмиту для олова $r = 0{,}98 \cdot 10^{-8}$ см. Таким образом, можно считать, что в данном случае наблюдалась мономолекулярная адсорбция.

5. Исследование твердой фазы

Нас интересовал также вопрос о влиянии натрия на твердую фазу. Было решено провести металлографический анализ отдельных сплавов (с концентрацией натрия 0,01—0,48 вес. %).

Значительное затруднение представило получение шлифов, так как известные методы по целому ряду причин оказались мало пригодными; потребовалось разработать специальную методику получения образцов с зеркальной поверхностью. Прибор, показанный на рис. 7, позволял производить эту операцию в вакууме; исследуемый сплав помещался в тигелек. Прибор тщательно прогревался и откачивался; после того как металл расплавлялся, собираясь на дне пробирки *c*, прибор отпаивался и жидкий сплав разливался по ампулам *b*, где находились стеклянные пластинки *a*, так, что последние оказывались в толще металла. Затем прибор снова помещался в горячую печь для длительного отжига образцов. В дальнейшем, непосредственно перед анализом, образцы освобождались от стеклянной оболочки, опиливались напильником и разламывались по плоскости соприкосновения со стеклянной пластинкой; обе стороны образца имели участки зеркальной поверхности и можно было без всякого травления наблюдать микроструктуру. Пластинки не влияют на условия кристаллизации сплава. Для подтверждения этого нами был поставлен контрольный опыт, который выполнялся так, что для данного сплава одновременно приготовлялись два образца, один со стеклянной пластинкой, а другой в виде слитка; последний в дальнейшем подвергался обычной для таких случаев механической полировке, которая давала успех после большой затраты времени и различного рода ухищрений.

Металлографический анализ показывает тождественные результаты для обоих образцов (см. фото 2 и 6). Микрофотография образца, полученного механическим путем, оказалась не такой четкой, хотя структурные элементы видны достаточно отчетливо. Это следует отнести за счет деформации поверхностного слоя при полировке, так что разработанный здесь нами способ в этом смысле имеет преимущество и может быть рекомендован для таких систем. Укажем еще на микрофотографию чистого олова (фото 1), полученную при помощи пластинки, где мы имеем типичную для чистого металла ничем неискаженную структуру.

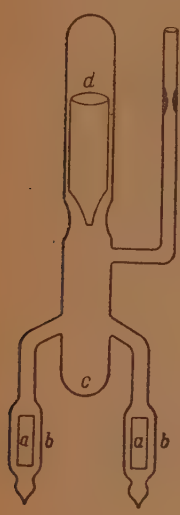


Рис. 7

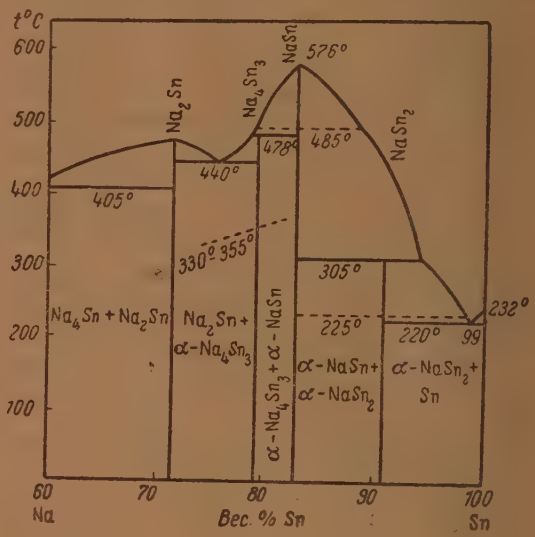


Рис. 8

По диаграмме состояния (рис. 8), заимствованной у Хансена [15], видно, что все исследуемые сплавы имеют концентрацию, значительно меньшую, чем концентрация, соответствующая эвтектике соединения: α-$NaSn_2$ и Sn. Указаний на образование твердого раствора в этой области не имеется. Следовательно, все сплавы должны представлять собой двухфазную систему α-$NaSn_2$ и Sn. Однако в результате металлографического анализа мы можем предполагать, что в действительности здесь имеется область твердых растворов, и только значительные трудности экспериментального характера не позволили ее обнаружить. Если признавать наличие эвтектики, концентрация которой очень ничтожна, то мы должны были бы наблюдать во всех исследованных сплавах структуру, типичную для олова, с присутствием второго компонента, расположенного по границам зерен. Полученные микрофотографии убеждают нас в том, что мы имеем дело с однофазной системой, в которой присутствие натрия резко изменило условия кристаллизации. Рассматривая микрофотографии (фото 3, 4, 5, 6, 7) в порядке возрастания концентрации, можно проследить последовательное измельчение структуры, и при концентрации 0,21 вес. % это измельчение достигает значительных размеров.

В. К. Семенченко [24] разработал термодинамическую теорию адсорбционных явлений, протекающих на кристаллических поверхностях; указанные явления с точки зрения этой теории имеют существенное влияние на процессы кристаллизации, заключающееся в том, что присутствие второго компонента в малой концентрации (примесь) в состоянии значительно изменить поверхностную энергию образующихся кристаллов, вызывая при этом значительные структурные изменения получающейся твер-

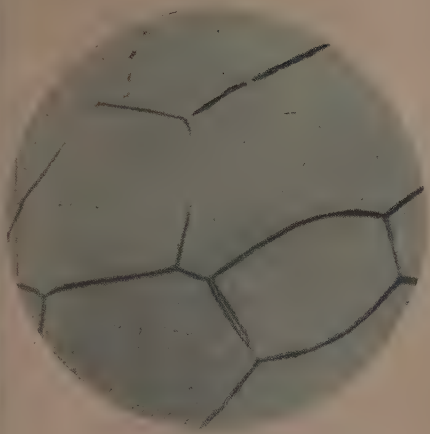


Фото 1. Чистое олово;
× 75

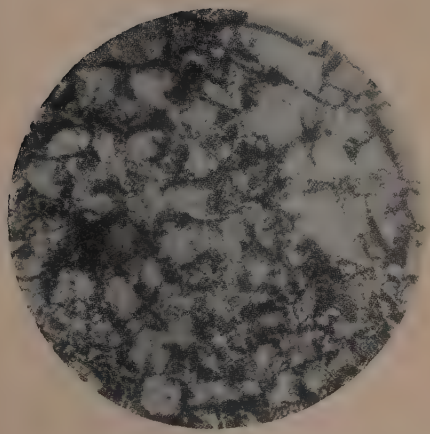


Фото 2. 0,21 вес. % Na
(полированный шлиф);
× 75

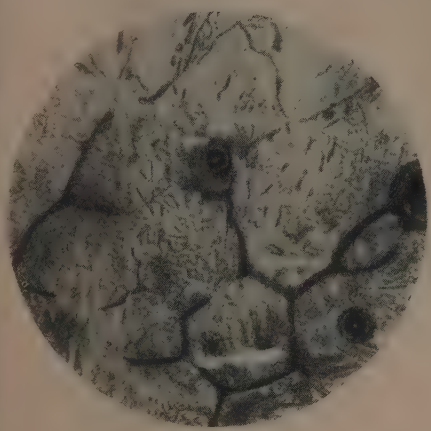


Фото 3. 0,01 вес. % Na;
× 75

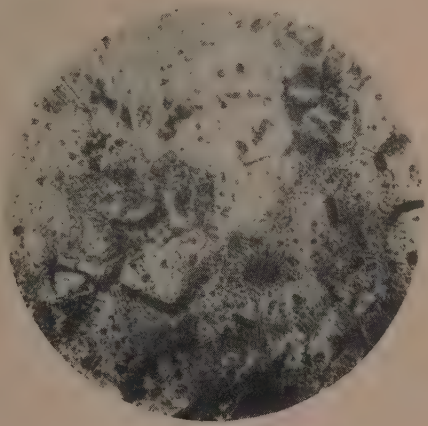


Фото 4. 0,06 вес. % Na;
× 75

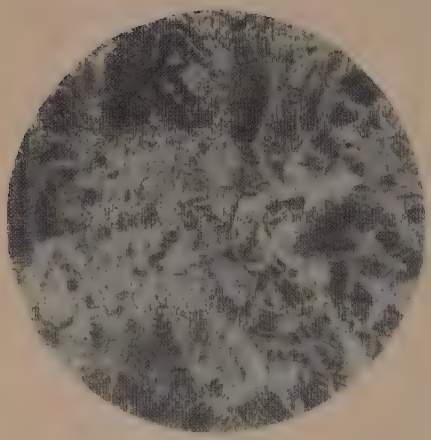


Фото 5. 0,12 вес. % Na;
× 75

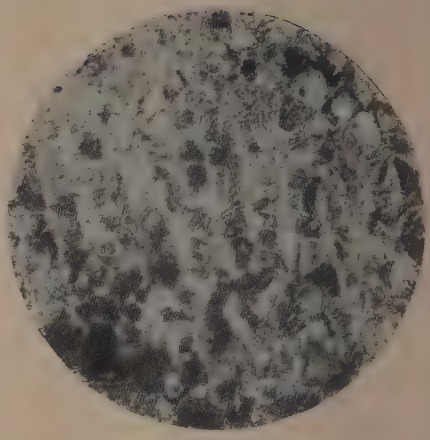


Фото 6. 0,21 вес. % Na;
× 75

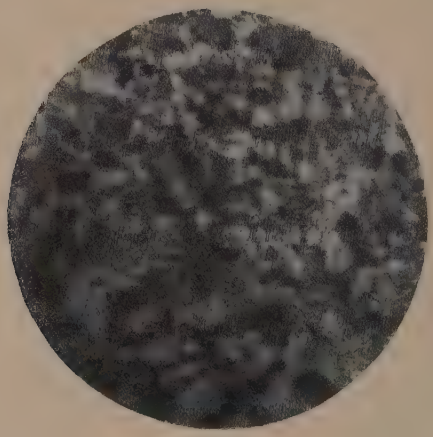


Фото 7. 0,48 вес. % Na;
× 75

дой фазы. Эта теория нашла свое подтверждение в опытах с солевыми системами [25]. Результаты, полученные нами для металлических растворов, также находятся в согласии с развиваемыми в ней взглядами.

Выражаем благодарность В. К. Семенченко за предложенную тему и постоянный интерес к работе, а также В. А. Немилову и Т. А. Струниной, оказавшим содействие в проведении металлографического анализа.

Выводы

1. Разработана конструкция прибора для измерения в вакууме поверхностного натяжения легкоплавких металлов на основе метода максимального давления в капле; прибор может быть надежно использован до температуры 450° С.

2. Измерено поверхностное натяжение чистого олова и его сплавов с натрием; концентрация последнего заключалась в пределах от 0,03 до 4,6 ат.%; полученные результаты находятся в хорошем согласии с правилом В. К. Семенченко.

3. Разработана методика получения в вакууме оловянно-натриевых сплавов.

4. Предложена методика получения в вакууме металлических образцов с зеркальной поверхностью для металлографического анализа.

5. Установлено влияние натрия на процесс кристаллизации исследованных сплавов. Металлографический анализ показал последовательное увеличение дисперсности в зависимости от концентрации натрия в согласии с представлениями, развиваемыми В. К. Семенченко.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
НИИФ, лаборатория физики растворов
Москва

Поступила
9.VI.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Журн. физ. хим., **3**, 295, 1932; Б. Б. Беринг, Н. Л. Покровский, Журн. физ. хим., **7**, 4, 1936; В. К. Семенченко, Б. П. Беринг, Н. Л. Покровский, Журн. физ. хим., **8**, 3, 1936.
2. Sementschenko, Z. phys., Chem., **129**, 176, 1927; Koll. Z., **60**, 177, 1932.
3. В. К. Семенченко и Н. Л. Покровский, Усп. хим., **6**, 6, 1937.
4. M. Cantor, Ann. Phys., **47**, 329, 1892.
5. Б. П. Беринг и Н. Л. Покровский, Журн. физ. хим., **7**, 4, 1936.
6. Н. Л. Покровский и П. П. Пугачевич, Вестн. Моск. универ., **1**, 93, 1948.
7. F. Hogness, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1621, 1921.
8. G. Quincke, Pogg. Ann., **135**, 621, 1868.
9. H. Siedentopf, Diss., Göttingen, 1897.
10. Smith, J. Inst. Met., **12**, 108, 1914.
11. I. Matsuyama, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univers., **16**, 555, 1927.
12. Coffmann, Parr. Ind. Eng. Chem., **19**, 1308, 1927.
13. Sauerwald, Drath, Z. anorg. Chem., **154**, 79, 1926.
14. Bircumschau, Phil. Mag., **3**, 1288, 1927.
15. Хансен, Структура бинарных сплавов, ч. II, Металлургиздат, М.— Л., 1941.
16. Смиттельс, Газы и металлы, Металлургиздат, М.— Л., 1940.
17. Iwase, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univers., **15**, 531, 1926.
18. Sugden, J. Chem. Soc., 1177, 1924.
19. А. Бачинский, Изв. Физ. ин-та, **2**, 60, 1922.
20. McLeod, Trans. Faraday Soc., **19**, 38, 1923.
21. Sauerwald, Schmidt, Z. anorg. Chem., **213**, 310, 1933.
22. Bircumschau, Phil. Mag., **12**, 596, 1931.
23. Френкель, Губанов, ЖЭТФ, **16**, 5, 1946.
24. В. К. Семенченко, Журн. физ. хим., **19**, 6—9, 1945.
25. В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова, Журн. физ. хим., **21**, 613, 707, 1387, 1947.
26. П. П. Пугачевич, ЖЭТФ, **17**, 648, 1947.

О ПРОЦЕССАХ КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

А. И. Красильщиков

В предыдущих сообщениях были проведены экспериментальные данные по катодному восстановлению кислорода на различных металлах [1—3]. Эти данные позволяют подвергнуть вопрос о процессах кислородной деполяризации более детальному обсуждению.

Приводим величины перенапряжения восстановления кислорода и выделения водорода в 0,1 *M* растворе сульфата калия при одной и той же плотности тока 1μ A/см² на серебре

η кислородн.	η водородн.
0,655 V	0,165 V

Перенапряжение восстановления кислорода превышает перенапряжение выделения водорода на величину порядка 0,5 V. На серебре и гладкой платине в других растворах были получены аналогичные результаты.

Таким образом, катодное восстановление кислорода представляет процесс, связанный с весьма большой энергией активации.

Э. д. с. процесса коррозии серебра с кислородной деполяризацией является сравнительно малой величиной, порядка 50 mV. Таким образом, высокая коррозионная стойкость серебра в присутствии кислорода в нейтральных и кислых растворах должна быть непосредственно отнесена за счет высокого перенапряжения восстановления кислорода, которое во много раз превышает величину указанной э. д. с.

Измерения, произведенные нами совместно с Нефедовой [3], позволяют рассчитать коэффициенты наклона кривых катодного восстановления кислорода на серебре в полулогарифмических кривых потенциал — плотность тока. Приводим значения коэффициента *b* в различных растворах.

Раствор	*b*
0,1 *M* K_2SO_4	0,123
0,1 *M* K_2SO_4 + карбон. буф. (pH = 9,2)	0,129
0,1 *M* K_2SO_4 + ацет. буф. (pH = 5,6)	0,132
0,1 — *N* KCl	0,112
0,1 *M* K_2SO_4 + 0,01 *N* H_2SO_4	0,117
0,1 *M* K_2SO_4 + 0,01 *N* NaOH	0,074
0,1 *N* KOH	0,057
1,0 *N* KOH	0,042
5,0 *N* KOH	0,040

Соответственные данные, полученные нами для платины, составляют 0,117 в нейтральном растворе сульфата и 0,055 в растворе децинормальной щелочи. Приводим также данные Томашова [4], который нашел в растворе, близком к нейтральному (pH=9,2), значения коэффициента наклона 0,116 для платины и 0,125 — для золота. Таким образом, в нейтральных и кислых растворах значения коэффициента перед логарифмом плотности тока для благородных металлов весьма близки к величине 0,116 или $\frac{2RT}{F}$ при натуральных логарифмах. В то же время в щелочных растворах значения указанного коэффициента оказываются гораздо ниже.

Переходим к рассмотрению вопроса о возможном механизме процесса.

Первоначальной стадией катодного восстановления кислорода является адсорбция кислорода на поверхности электрода. Можно наметить два возможных случая восстановления адсорбированного кислорода:

1. Кислород адсорбирован в виде атомов.
2. Кислород адсорбирован в форме молекул, т. е. с разрывом одной из двух внутримолекулярных связей.

Обе эти формы адсорбции кислорода, например на серебре, подтвердил Раков [5]. Наличие различных видов адсорбции кислорода на серебре отмечают также и другие авторы [6, 7].

В обоих упомянутых случаях схема восстановления естественно будет различной. Бурштейн и Фрумкин показали, что на угле восстановление атомно адсорбированного кислорода приводит к образованию воды, тогда как восстановление молекулярно-адсорбированного кислорода приводит к образованию перекиси водорода [8].

На серебре, в зависимости от степени окисления электрода при больших скоростях подачи кислорода, восстановление кислорода приводит либо к образованию воды, либо к образованию перекиси водорода [9].

При соединении кислорода и водорода в газовой фазе процесс идет в зависимости от условий, либо через образование гидроксила, либо через образование пергидроксила и далее перекиси водорода. Первая схема преобладает при процессах горения, а вторая — при процессах медленного окисления [10]. Весьма вероятно, что катодное восстановление кислорода также может итти либо через атомарный кислород и гидроксил, либо через молекулярный кислород, пергидроксил и перекись водорода. Приводим возможные схемы процесса:

1)	$O + \rightarrow O'$	2)	$O_2 + \ominus \rightarrow O_2'$
	$O' + H^{\cdot} \rightarrow OH$		$O_2' + H^{\cdot} \rightarrow HO_2$
	$OH + \ominus \rightarrow OH'$		$HO_2 + \ominus \rightarrow HO_2'$
	$OH' + H^{\cdot} \rightarrow H_2O$		$HO_2' + H^{\cdot} \rightarrow H_2O_2$

По второй схеме перекись водорода может, конечно, подвергаться дальнейшему восстановлению.

Вторая схема преобладает на ртути, а первая схема, например, на железе, хотя в отдельных случаях обе схемы могут сопутствовать друг другу.

Если обратиться к термодинамике процесса, то окажется [11], что свободные радикалы гидроксил и пергидроксил — соединения, гораздо более эндотермические, чем соответствующие им ионы. Так, для OH (aq) и для иона OH′ свободные энергии образования при 25° соответственно равны — 5000 кал и —37 585 кал, а для HO_2 (aq) и иона HO'_2— соответственно +3 000 кал и 15 610 кал (изменение свободной энергии в результате адсорбции здесь не учитывается). Хотя свободная энергия соединений еще не дает прямых указаний на кинетику процесса, но все же можно предположить, что именно образование свободных радикалов гидроксила и пергидроксила протекает замедленно, тогда как их дальнейшее восстановление совершается сравнительно быстро.

Электрохимическая активация атомарно адсорбированного кислорода состоит из двух стадий:

$$O + \ominus \rightarrow O',$$

$$O' + H^{\cdot} \rightarrow OH.$$

Вторая из этих реакций не может оказаться лимитирующей стадией образования гидроксила, потому что, как выше было указано, процессы, связанные с участием иона водорода, требуют гораздо меньшей энергии активации, чем процессы, связанные с активацией кислорода. Это положение может быть доказано и другим способом. Предположим сначала, что

вторая реакция лимитирует скорость процесса. Тогда на электроде должен установиться равновесный потенциал $\varphi = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[O_2]^{\frac{1}{2}}}{[O']}$.

Сила тока, соответствующая скорости процесса, должна быть равна $i = k'[O'] \cdot [H^{\cdot}]$. Отсюда находим

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln [O_2] - \frac{RT}{F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln [H^{\cdot}]. \quad (1)$$

Согласно полученному уравнению, потенциал электрода зависит от pH так же, как потенциал равновесного кислородного электрода, и, следовательно, перенапряжение не зависит от pH раствора. Ниже будет показано, что такой вывод противоречит наблюденным фактам. Кроме того, коэффициент перед логарифмом плотности тока, согласно выведенному уравнению, должен быть равен $\frac{RT}{F}$, вместо величины $\frac{2RT}{F}$, наблюденной экспериментально. Таким образом, предположение о том, что реакция $O' + H^{\cdot} \rightarrow OH$ является лимитирующей стадией, по крайней мере для нейтральных и кислых растворов должно быть оставлено.

Ниже будет показано, что реакция дальнейшего восстановления иона кислорода $O' + \ominus \rightarrow O''$ мало вероятна. Пока следует учесть, что эта реакция не может быть лимитирующей стадией, так как если такая реакция связана со значительной энергией активации, то она просто должна уступить место легче протекающей реакции $O' + H^{\cdot} \rightarrow OH$.

Исходя из этих соображений, вообще кажется мало вероятным предположение о том, что какая-нибудь электрохимическая стадия процесса, кроме самой первой, может оказаться лимитирующей стадией для процесса столь сложного и связанного со столь большой энергией активации, как в случае катодного восстановления кислорода.

Весьма вероятным является представление о том, что процесс $O + \ominus \rightarrow O'$ лимитирует скорость катодного восстановления кислорода.

В тех случаях, когда в адсорбированном состоянии находится не атом, а молекула кислорода, соответствующим процессом будет $O_2 + \ominus - O_2'$. В обоих случаях коэффициент перед логарифмом плотности тока должен быть равен $\frac{2RT}{F}$, если исходить из обычных электрохимических представлений. Поэтому сделанные предположения являются вероятными для тех случаев, когда указанный коэфициент действительно равен величине $\frac{2RT}{F}$, что, как мы видели выше, оказывается справедливым для благородных металлов в случае нейтральных и кислых растворов.

Составим, согласно выбранной кинетической схеме, выражение для скорости восстановления атомарно адсорбированного кислорода $i = k''[O] \cdot e^{-\frac{\varphi \cdot F}{2RT}}$ или, так как равновесие между атомным и молекулярным кислородом по условию устанавливается быстро, то $i = k'''[O_2]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\varphi \cdot F}{2RT}}$.

Отсюда находим:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [O_2] - \frac{2RT}{F} \ln i. \quad (2)$$

Равновесный потенциал кислородного электрода:

$$\varphi_0 = \text{const} + \frac{RT}{4F} \ln [O_2] - \frac{RT}{F} \ln [OH']. \quad (3)$$

Так как при катодной поляризации $\varphi_0 > \varphi$, то из уравнений [2] и [3] находим перенапряжение:

$$\eta = \varphi_0 - \varphi = A' - 0{,}75\,\frac{RT}{F}\ln[O_2] + \frac{2RT}{F}\ln i - \frac{RT}{F}\ln[OH']. \qquad (4)$$

Если предположить, что кислород адсорбирован на электроде в молекулярной форме и лимитирующим является процесс $O_2 + \ominus \rightarrow O_2'$, то справедлива будет следующая система уравнений:

$$i = k^{IV}[O_2]\cdot e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}$$

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F}\ln[O_2] - \frac{2RT}{F}\ln i. \qquad (5)$$

Из уравнений (5) и (3) находим для этого случая:

$$\eta = \varphi_0 - \varphi = A'' - 1{,}75\,\frac{RT}{F}\ln[O_2] + \frac{2RT}{F}\ln i - \frac{RT}{F}\ln[OH']. \qquad (6)$$

Уравнения (4) и (6) оказываются идентичными за исключением того, что в уравнении (6) зависимость перенапряжения от давлений кислорода над раствором оказывается больше, чем в уравнении (4). Из этого следует, что если обе реакции $O + \ominus \rightarrow O'$ и $O_2 + \ominus \rightarrow O_2'$ могут протекать одновременно, то с ростом давления кислорода удельный вес второй реакции должен возрастать, и образование перекиси водорода должно увеличиваться. Увеличение выхода перекиси водорода по току с ростом давления кислорода в случае амальгамированных серебряных и медных катодов действительно описано в литературе [12].

Переходим к рассмотрению зависимости перенапряжения катодного восстановления кислорода от pH раствора.

Согласно измерениям, произведенным нами совместно с Нефедовой [3], при плотности тока 1 μA/см² перенапряжение этого процесса на серебре в растворах с различным значением pH составляло:

pH:	14,7	14,0	13,0	12,0	7,0	3,0	2,0
η:	0,287	0,298	0,322	0,380	0,655	0,867	0,925 V

Таким образом, перенапряжение сильно возрастает при переходе от щелочных растворов к нейтральным и далее к кислым. На серебре при увеличении pH от 2 до 3 перенапряжение уменьшается точно на 58 mV, в соответствии с уравнениями (4) и (6).

В большом интервале pH от 3 до 13 перенапряжение на серебре линейно уменьшается на 55 mV при увеличении pH на единицу. Такое совпадение с уравнениями (4) и (6) также является весьма хорошим. Однако в щелочных растворах при увеличении pH от 13 до 14,7 перенапряжение уменьшается всего на 20 mV при увеличении pH на единицу.

В случае платины совпадение с теорией оказывается хуже, чем в случае серебра. В интервале pH от 1 до 7 перенапряжение уменьшается в среднем на 40 mV при увеличении pH на единицу. В интервале pH от 7 до 13 перенапряжение уменьшается в среднем на 23 mV при увеличении pH на единицу.

Тот факт, что в щелочных растворах зависимость перенапряжения от pH оказывается меньше, чем в нейтральных и кислых, следует поставить в связь с наблюденными в щелочных растворах аномально низкими значениями коэффициента перед логарифмом плотности тока, гораздо меньшими, чем в нейтральных и кислых растворах.

Весьма возможно, что в щелочных растворах в связи со значительным уменьшением величины перенапряжения стадия ионизации кислорода, в отличие от нейтральных и кислых растворов, становится соизмеримой по своей скорости со следующими стадиями процесса. Наблюдаемые в ще-

лочных растворах аномалии не могли бы быть объяснены дальнейшим восстановлением кислорода по схемам $O' + \ominus \rightarrow O''$ или $O'_2 + \ominus \rightarrow O''_2$, так как в этих случаях коэффициент наклона должен был бы сохранить значение 0,116, и зависимость перенапряжения от pH раствора должна была бы сохраниться.

Напротив, из уравнения (1) следует, что если бы процесс лимитировался только стадией превращения иона кислорода в гидроксил, то перенапряжение стало бы независимым от pH раствора, а коэффициент перед логарифмом плотности тока приобрел бы значение 0,058 при реакции $O' + H^{\cdot} \rightarrow OH$. Однако в щелочных растворах концентрация $H^{\cdot}$-ионов весьма мала.

Если предположить, что в щелочных растворах лимитирующей является стадия $O' + H_2O \rightarrow OH + OH'$, то в этом случае перенапряжение должно остаться линейной функцией pH и уменьшаться на 58 mV при увеличении pH на единицу. Таким образом, это допущение также не соответствует экспериментальным фактам.

Наиболее вероятным является предположение о том, что лимитирующей в щелочных растворах является стадия $OH + \ominus \rightarrow OH'$ (или соответственно $HO_2 + \ominus \rightarrow HO_2'$). В этом случае сила тока $i = k'[OH]e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}$. Концентрация $[OH]$ может быть вычислена по уравнению $O' + H_2O \rightarrow OH + OH'$ (или по уравнению $O' + H^{\cdot} \rightarrow OH$, что приводит к аналогичным результатам). Таким образом, $[OH] \cdot [OH'] = k''$ или $[OH] = k'' \cdot [O'][OH']^{-1}$.

Тогда

$$i = k'''[O'] \cdot [OH']^{-1} \cdot e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

В то же время

$$\frac{[O']}{[O]} = k^{IV} \cdot e^{-\frac{\varphi F}{RT}}.$$

Таким образом $[O'] = k^{V} \cdot [O_2]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\varphi F}{RT}}$. Тогда

$$i = k^{VI}[O_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [OH']^{-1} \cdot e^{-\frac{3}{2} \cdot \frac{\varphi F}{RT}}.$$

Отсюда находим окончательно

$$\varphi = \text{const} + \frac{1}{3}\frac{RT}{F}\ln[O_2] - \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln[OH'] - \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln i. \qquad (7)$$

Для лимитирующего процесса $HO_2 + \ominus \rightarrow HO_2'$ соответствующим образом найдем

$$\varphi = \text{const} + \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln[O_2] - \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln[OH'] - \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln i. \qquad (8)$$

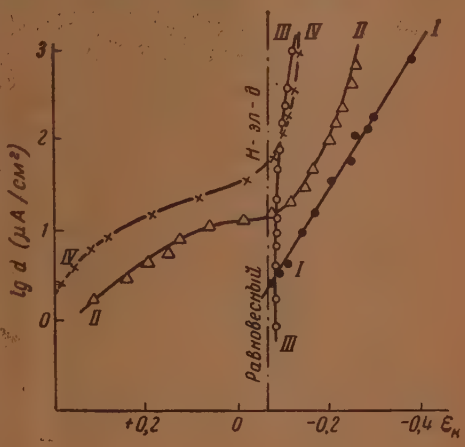
В обоих случаях перенапряжение уменьшается на 20 mV при увеличении pH на единицу и коэффициент перед логарифмом плотности тока равен около 40 mV при комнатной температуре, что согласуется с экспериментальными данными для серебра.

Из уравнений (4) и (6) следует сделать вывод о зависимости перенапряжения в нейтральных и кислых растворах от концентрации кислорода в растворе, причем при увеличении давления кислорода перенапряжение уменьшается. Таким образом, если на электроде имеются два различно аэрированных участка, то разность потенциалов между такими участками оказывается больше, чем между двумя соответственными равновесными кислородными электродами.

В предыдущих сообщениях были описаны явления повышения диффузионного кислородного порога на поляризационных кривых на железе [1] или появления второго диффузионного порога на меди, никеле и серебре

[1], [2], [3] в тех случаях, когда солевой раствор содержал 0,001—0,010 N свободную кислоту. Последующие опыты показали, что этот эффект не связан с наличием кислорода в растворе. Если воздух тщательно удалить из раствора азотом, то первый диффузионный порог на медном электроде исчезает, но второй порог остается на своем месте. Аналогичные результаты были получены на гладком платиновом электроде при удалении воздуха из раствора чистым водородом. При этом высота остающегося диффузионного порога зависит от перемешивания раствора током газообразного водорода. Таким образом, этот порог действительно имеет диффузионный характер и, повидимому, должен быть отнесен за счет диффузии свободных водородных ионов в растворе. Высота порога действительно соответствует концентрации водородных ионов в растворах, в которых наблюдаются описываемые явления. Очевидно, водород выделяется в таких растворах двумя порциями — сначала при достаточной концентрации свободной кислоты вблизи электрода, а затем при недостатке водородных ионов вблизи электрода по схеме выделения из нейтрального или щелочного раствора. Такое объяснение впервые высказал Б. В. Эршлер.

В случае гладкого платинового электрода катодное восстановление кислорода, так же как и выделение водорода, весьма чувствительно к отравлению различными примесями и загрязнениями в растворе. На рисунке для 0,1 N серной кислоты, содержащей следы сернистых загрязнений, кривая I соответствует катодной поляризации в атмосфере водорода, а кривая II — в атмосфере воздуха. Перенапряжение водорода в этом случае снижено примерно на 100 mV. Это снижение перенапряжения не может быть отнесено за счет деполяризующего действия кислорода, поскольку оно сказывается также и при плотностях тока в 100 и более раз выше плотности диффузионного кислородного тока. Аналогичный эффект наблюдался не только в кислых, но и в слегка отравленных нейтральных и щелочных растворах и сохранялся при переменном насыщении раствора воздухом и водородом. При этом абсолютная величина перенапряжения выделения водорода в нейтральных растворах была значительно выше, чем в кислых или в щелочных. Однако в растворах, тщательно очищенных длительным электролизом с вспомогательным платинированным электродом, эффект действия кислорода на водородное перенапряжение исчезает (кривые III и IV на рисунке). Перенапряжение обоих процессов восстановления кислорода и выделения водорода при этом также уменьшается. Однако коэффициент перед логарифмом плотности тока для восстановления кислорода остается практически неизменным (кривые II и IV), а для выделения водорода в чистом растворе этот коэффициент резко уменьшается. Влияние кислорода на водородное перенапряжение сказывается в тех случаях, когда электрод отравлен, и сводится к уменьшению этого отравления. Поверхность платины окисляется растворенным кислородом и это приводит при катодной поляризации к образованию свежевосстановленной поверхности платины.



При исследовании катодного восстановления кислорода на технических металлах возникают затруднения двоякого рода: в связи с саморастворением электродов и в связи с образованием на них объемных окисных пле-

нок. Из предыдущих сообщений [1], [2] можно было заключить, что поверхность медного электрода в растворе при доступе воздуха покрыта сравнительно толстой окисной пленкой. Последующие опыты показали, что толщина такой пленки составляет приблизительно несколько сот молекулярных диаметров и колеблется от 10^{-6} до 10^{-5} см. При этом скорость коррозии меди в воде и нейтральных растворах в присутствии воздуха весьма невелика и равна при 17° примерно 0,008—0,010 г/м²/час [1]. Впоследствии оказалось, что эта величина остается практически неизменной и при насыщении раствора кислородом под давлением 3 и 6 атм. Напротив, в разбавленных растворах серной кислоты, когда слой окислов на поверхности электрода отсутствует, скорость растворения гораздо, выше, практически не зависит от концентрации кислоты и определяется скоростью диффузии кислорода к поверхности металла [2]. Очевидно, наличие пленки окислов на поверхности меди препятствует протеканию процесса катодного восстановления кислорода. Сильное торможение процесса восстановления кислорода окисной пленкой наблюдалось в ряде случаев на никеле [1]. Способность железной стружки поглощать кислород из воды в ряде наших опытов также резко падала по мере покрытия продуктами коррозии. Увеличение количества кислорода у поверхности металла снижает перенапряжение и увеличивает скорость восстановления кислорода, но образование объемного окисного слоя на поверхности снижает скорость восстановления кислорода, действуя экранирующим образом. Таким образом, суммарный эффект действия кислорода на катодные процессы должен проходить через некоторый максимум. Участки металла, покрытые окисной пленкой, оказываются инертными по отношению к катодным процессам.

В литературе весьма распространено мнение о том, что растворение металла является следствием работы микроэлементов, образованных окисной пленкой и порами или разрывами в этой пленке, причем на пленке протекают в основном катодные, а в порах анодные процессы. Такое представление противоречит результатам описанных нами опытов. Если разделение поверхности корродирующего металла на анодные и катодные участки и имеет место, то оно является вторичным процессом, связанным с различием в адсорбции кислорода и анионов и, как следствие этого, с различием в скоростях катодных и анодных процессов.

Государственный институт
азотной промышленности
Москва

Поступила
17.VI.1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Красильщиков, Журн. физ. хим., **18**, 537, 1944; **20**, 1187, 1946; **21**, 849, 1947; Сборн. раб. по физ. хим., 403, 1947.
2. А. И. Красильщиков и В. А. Андреева, Журн. физ. хим., **20**, 1199, 1946.
3. И. Д. Нефедова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. хим., **21**, 855, 1947.
4. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислор. деполяриз., 1947.
5. Раков, Диссертация, 1947.
6. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим., **13**, 1543, 1939.
7. С. М. Файнштейн, Журн. физ. хим., **21**, 37, 1947.
8. Р. Бурштейн и А. Фрумкин, ДАН СССР, **32**, 327, 1941.
9. Ю. Г. Сивер, Диссертация, 1948.
10. В. Н. Кондратьев, Элементарные химические процессы, 1939; Н. М. Эмануэль, Промежуточные прод. сложн. газовых реакций, 1946.
11. W. Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in aqueous Solutions, 1938.
12. F. Fischer и O. Priess, Ber., **46**, 698, 1913.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ БРОМИСТОМ НАТРИИ И БРОМИСТОМ КАЛИИ КАК РАСТВОРИТЕЛЕ

Ю. К. Делимарский и А. А. Колотти

В одной из прежних работ Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец и В. Д. Рябоконь [1] определили потенциалы разложения ряда бромидов металлов в расплавленном NaBr — KBr как растворителе, на основании чего был построен электрохимический ряд напряжений металлов. Полученный ряд весьма отличался от всех известных электрохимических рядов металлов в расплавленных солях. Для более полного сравнения с другими рядами в расплавленных солях в нем нехватало некоторых металлов. Поэтому для восполнения пробела мы дополнительно определили потенциалы разложения бромидов кальция, таллия, олова и сурьмы, применяя в качестве растворителя расплавленную смесь из бромистого натрия и бромистого калия. Кроме того, был проверен потенциал разложения бромистого марганца.

TlBr образует с KBr простую эвтектику [2]. $CaBr_2$ образует с NaBr и с KBr тоже простые эвтектики [3]. $SnBr_2$ образует с NaBr твердые растворы (во всех концентрациях) с температурным минимумом.

Для остальных исследованных нами бромидов диаграммы состояния неизвестны.

Препараты и методика

Бромистый натрий и бромистый калий готовили путем многократной перекристаллизации продажных препаратов ч. д. а. После тщательной промывки водой и спиртом кристаллы прокаливались и сохранялись в запаянных пробирках.

Бромистый таллий готовили из раствора уксуснокислой соли, осаждая раствором KBr. Светложелтый осадок TlBr после тщательного промывания просушивали при 300° С. Сохраняли в запаянных пробирках в темном месте.

Бромистый кальций готовили, растворяя карбонат кальция (ч. д. а) в бромисто-водородной кислоте. После выпаривания кристаллы сушили в вакуум-сушилке.

Бромистое олово, бромистый марганец, бромистую сурьму готовили так, как это описано в другой нашей работе [8].

Все препараты проверены на чистоту и не содержали примесей.

Растворителем служила расплавленная смесь, в которой на один моль KBr приходился один моль NaBr.

Методика определения потенциалов разложения была такой же, как и в предыдущей работе [1], т. е. с применением стеклянной диафрагмы. Электроды применялись графитовые и платиновые. Продолжительность предварительного электролиза составляла 30 мин. В температурном интервале 650—800° удалось определить температурные коэффициенты потенциалов разложения.

Результаты измерений

Результаты измерений приведены в табл. 1.

Во всех случаях концентрация исследуемых бромидов составляла 5% молярных по отношению к эквимолекулярной смеси.

Все сплавы готовились заранее и сохранялись в запаянных пробирках. Сплав с бромистой сурьмой приготовить не удалось, так как последняя не растворяется в NaBr — KBr. Для того чтобы получить ионы сурьмы в этом расплаве, мы сперва готовили сплав $AlBr_3$, — $SbBr_3$, который затем растворяли в NaBr — KBr. Однако

Таблица 1

Бромид	Температура	Потенциал разложения	Температурн. коэффициент $\frac{V}{\text{град.}}$
$CaBr_2$	700	2,86	—0,0014
$MnBr_2$	700	1,72	—0,0010
$TlBr$	700	1,56	—0,0010
$SnBr_2$	700	0,92	—0,0006

и при этом почти вся бромистая сурьма выкипала и в расплаве оставалось ничтожное количество ионов сурьмы.

Потенциал разложения такого сплава почти соответствовал потенциалу разложения бромистого алюминия.

Обсуждение результатов

Для того чтобы выяснить зависимость электрохимического ряда напряжений металлов от растворителя, мы объединили полученные результаты с данными предыдущей работы [1]. Эти данные приведены в табл. 2, здесь же приведены данные потенциалов разложения чистых бромидов (главным образом по работам Девото [4]).

Таблица 2

Бромид	Температура °С	Потенциал разложения в вольтах	
		чистые бромиды	в растворителе NaBr—KBr
$NaBr$	700	2,97	3,04
$CaBr_2$	700	2,88	2,86
$TlBr$	700	1,32	1,56
$MnBr_2$	700	1,46	1,72
$AlBr_3$	700	1,44	1,32
$ZnBr_2$	700	0,83	1,38
$CdBr_2$	700	1,09	1,28
$PbBr_2$	700	0,95	1,02
$SnBr_2$	700	0,76	0,92
$CuBr_2$	700	0,69	1,08
$AgBr$	700	0,72	0,90
$FeBr_3$	700	—	1,26
$HgBr_2$	700	—	0,64
$CoBr_2$	700	0,68	0,98
$NiBr_2$	700	—	0,76
$BiBr_3$	700	0,30	0,46

Из величин потенциалов разложения мы вычислили отдельные электродные потенциалы металлов, пользуясь формулой Нернста [5] и методом, предложенным для чистых расплавленных бромидов. Результаты этих вычислений приведены в табл. 3. Здесь же приведены величины стандартных электродных потенциалов в водных растворах.

Интересно отметить, что некоторые величины электродных потенциалов металлов в NaBr — KBr очень близки к таковым в водных растворах, несмотря на огромную разницу в температурах. Сюда относятся потенциалы марганца, цинка, железа, кобальта и висмута. Для остальных металлов эти величины значительно разнятся.

Таблица 3

Элементы	Величины электродных потенциалов в V		
	в чистых бромидах при 700°	в NaBr—KBr при 700°	в воде (стандартные потенциалы) при 25°
Na	—2,34	—2,41	—2,71
Ca	—2,25	—2,28	—2,76
Mn	—0,84	—1,09	—1,10
Tl	—0,69	—0,93	—0,34
Al	—0,81	—0,69	—
Zn	—0,50	—0,75	—0,76
Cd	—0,46	—0,65	—0,40
Pb	—0,28	—0,39	—0,13
Sn	—0,13	—0,29	—0,14
Fe	—	—0,63	—0,44
Hg	—	—0,01	+0,79
Cu	—0,06	—0,45	+0,52
Ag	—0,16	—0,27	+0,80
Co	—0,05	—0,35	—0,26
Ni	—	—0,13	—0,25
Bi	+0,33	+0,17	+0,20
H	0,00	0,00	0,00
Br	+0,63	+0,63	+1,08

Электрохимический ряд напряжений металлов в расплавленных NaBr — KBr весьма отличен от такового как в водных растворах, так и в чистых расплавленных бромидах.

Полученные данные позволяют составить электрохимический ряд напряжений металлов в расплавленном NaBr — KBr как растворителе и сравнить его с рядами в чистых расплавленных бромидах и в водных растворах. Эти ряды имеют следующий вид:

Растворитель	Электрохимический ряд напряжений
Вода (при 18° C)	Ca, Na, Mn, Zn, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, Bi, Cu, Hg, Ag
Чистые расплавленные бромиды (при 700° C)	Na, Ca, Mn, Al, Tl, Zn, Cd, Pb, Sn, Ag, Cu, Co, Bi
NaBr — K Br (при 700° C)	Na, Ca, Mn, Zn, Al, Cd, Fe, Cu, Pb, Co, Sn, Ag, Ni, Hg, Bi

Академия наук УССР
Институт органической
и неорганической химии
Киев

Поступила
6. V. 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Делимарский, Е. Скобец и В. Рябоконь, Журн. физ. хим., 21, 843, 1947.
2. Rostowski, Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 1936.
3. J. Mellor, 3, 732, 1928.
4. K. Jellinek, Lehrb. phys. Chem., 4, 585, 1928.
5. W. Nernst, Z. Elektrochem., 15, 687, 1909.
6. K. Jellinek u. Uloth, Z. phys. Chem., 119, 161, 1926.
7. G. Tamman u. Samson-Himmelstjerna, Z. anorg. Chem., 216, 287, 1934.
8. Ю. Делимарский и А. Колотти. Зап. Ин-та химии, 9, 176, 1947.

ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ ЗЕРНИСТОГО СЛОЯ

Н. М. Жаворонков, М. Э. Аэров и Н Н. Умник

В значительной части химических процессов имеет место движение жидкости или газа через слой зернистого материала. Так осуществляется в реальных условиях гетерогенный катализ, адсорбция, фильтрация, ректификация и абсорбция в колоннах с насадкой, горение топлива в слое, процессы в шахтных и доменных печах. Теория таких процессов в слое значительно продвинута за последние годы, главным образом в трудах Советских исследователей, однако мы еще не располагаем достаточными данными о гидродинамических условиях движения жидкости в зернистом слое и связанных с этим величинах тепло- и массопередачи, теплопроводности и диффузии в слое. В силу специфических условий в зернистом слое — неупорядоченного расположения зерен, малого их линейного размера — непосредственные замеры поля скоростей и величины интересующих нас коэффициентов весьма затруднительны. Единственный легко замеряемый параметр в зернистом слое — перепад давления при движении жидкости через слой или его гидравлическое сопротивление. Связь этой величины с геометрическими размерами слоя, а также количеством и физическими свойствами пропускаемой жидкости (газа), кроме своего прикладного значения, может многое дать для выяснения гидродинамического характера движения газа в слое.

В настоящей работе рассматривается гидравлическое сопротивление слоя одинаковых по размеру зерен, приближающихся по своим очертаниям к шару. Предполагается, что зерна не деформируются под влиянием собственного веса и давления проходящих газов. Жидкость предполагается несжимаемой и не меняющей в слое своей температуры.

С точки зрения науки, занимающейся движением жидкости в грунте, такой слой является сильно идеализированным, «фиктивным грунтом» по терминологии Л. С. Лейбензона [1], используемым как полезное приближение к условиям реального грунта. Большинство катализаторов, применяемых в химической промышленности, достаточно хорошо подходит под определение фиктивного грунта с вышеуказанными ограничениями.

Общее рассмотрение вопроса о движении жидкости через зернистый слой дано в работах С. Л. Лейбензона [1], М. А. Великанова [2], Н. М. Жаворонкова [3] (применительно к насадкам абсорбционных колонн и каталитических конверторов), Л. Б. Радушкевича и М. М. Дубинина [6] (применительно к условиям адсорбции на активном угле) и Кармана [4] и Рута [5] (применительно к условиям фильтрации). Обзор экспериментальных работ, появившихся до 1939 г., дан в работах Федорова [7] и Жаворонкова [3]. Более поздние работы Омана и Ватсона [8], Захарова и Фроста [9], Борескова и Риттер [10], Лева [11]*, дают дополнительный экспериментальный материал, который, к сожалению, не всегда можно использовать

* Уже после сдачи этой работы в печать в журнале Технической физики (т. 18, стр. 1051, 1948 г.) появилась работа Р. Н. Муллокандова, выводы которой не противоречат нашим. Коэффициенты сопротивлений слоя, полученные Муллокандовым, выше наших значений, причину этого установить затруднительно, так как данные о величине F не приведены.

из-за недостаточного количества сообщаемых данных о геометрических размерах слоя. Общим недостатком большинства упомянутых работ является сравнительно малый диапазон измерений по скорости пропускаемого газа (жидкости), что затрудняет их обработку — вывод рационального уравнения, связывающего величину коэффициента трения в слое $f_э$, с параметром Рейнольдса $Re_э$.

Структура слоя определяется долей пустот на единицу объема слоя — коэффициентом пустот F м³/м³.

1. ВЛИЯНИЕ ОТНОШЕНИЯ ДИАМЕТРА СОСУДА К ДИАМЕТРУ ЗЕРНА НА УПАКОВКУ ЗЕРНИСТОГО СЛОЯ

В промышленной и, в особенности, в лабораторной аппаратуре отношение диаметра сосуда $\frac{D}{d}$ к диаметру зерна d часто не слишком велико, обычно $\frac{D}{d} = 6—20$. Поэтому весьма важно выявить влияние стенок сосуда на плотность упаковки зерен и на скорость движения газов в слое. Доказано, что при уменьшении отношения $\frac{D}{d}$ коэффициент пустот возрастает. Это явление связано с увеличением F в слое зерен, граничащем со стенкой сосуда, вследствие влияния последней на изменение структуры слоя элементов насадки. Ферман и Банери [14], исследуя зависимость упаковки шариков и коротких цилиндриков от размеров заключающего их кубического контейнера, исходя из простых геометрических соображений, предложили следующую зависимость для средней плотности насадки $(1—F)$:

$$(1-F) = \left(\frac{n-1}{n}\right)^3 (1-F_ц) + \left[1-\left(\frac{n-n'}{n}\right)^3\right] \Delta(1-F), \qquad (а)$$

где $(1—F_ц)$ — плотность упаковки в центре сосуда,

$\Delta(1—F)$ — изменение плотности в периферийных слоях вследствие влияния стенок,

$n = \frac{D}{d}$ — общее число слоев,

n' — число пограничных слоев с измененной плотностью.

Эта зависимость экспериментально проверена нами для цилиндрического сосуда с торцами, не ограниченными стенкой, при достаточно большом отношении высоты слоя к диаметру сосуда. При этих условиях (а) имеет вид:

$$(1-F) = \left(\frac{n-1}{n}\right)^2 (1-F_ц) + \left[1-\left(\frac{n-n'}{n}\right)^2\right] \Delta(1-F). \qquad (1)$$

Величина пограничного искаженного слоя принята равной одному зерну, тогда $n' = 2$.

Для экспериментальной проверки предложенной зависимости было изготовлено 7 трубок разных диаметров (табл. 1). Диаметр трубок был проверен по объему водой. В трубки засыпались стальные шарики диаметром 3,19 и 7,15 мм и свинцовая дробь диаметром 2,46 мм. Шарики были одинаковой величины, что подтверждалось их массовой проверкой по калибру и взвешиванием отсчитанных количеств шариков. Диаметр шариков проверялся выборочным непосредственным измерением микрометром, по объему вытесненной в мерном цилиндре воды и сопоставлением полученного удельного веса с литературными данными: для стальных шариков уд. вес 7,75, для свинца 10,8. Шарики засыпались по нескольку штук одновременно, с высоты 200 мм. Мерные цилиндры с нижнего торца были ограничены стеклом, все шарики, выходившие за верхнюю кромку трубок, снимались. Засыпанные шарики подсчитывались и взвешивались, определялся их объем по вытесненной в мерном сосуде воде. Определялась по размеру шариков и по удельному весу согласованность этих величин, в случае несовпадения опыт повторялся. Было выполнено две серии опытов, результаты их приведены в табл. 1.

Таблица 1

Измерение плотности упаковки шариков в трубках разных диаметров

№ по пор.	D мм	d мм	n	Первая серия измерений			Вторая серия измерений		
				(1—F) эксп.	(1—F) расч.	% откл.	(1—F) эксп.	(1—F) расч.	% откл.
1	7,9	2,46	3,22	0,54	0,536	+0,745	—	—	—
2	13,2	2,46	5,36	0,542	0,566	—4,25	0,563	0,578	—2,6
3	18,5	2,46	7,52	0,585	0,593	—1,35	0,57	0,591	—3,55
4	22,2	2,46	9,03	0,604	0,594	+1,69	0,575	0,594	—3,2
5	27,8	2,46	11,3	0,606	0,598	+1,34	0,585	0,598	—2,28
6	40,25	2,46	16,4	0,628	0,601	+4,5	0,595	0,604	—1,4
7	64	2,46	26	—	—	—	0,606	0,606	0
8	101	2,46	41	—	—	—	0,6	0,607	—1,15
9	18,5	7,15	2,58	—	—	—	0,505	0,502	+0,597
10	22,2	7,15	3,1	—	—	—	0,544	0,533	+2,06
11	27,8	7,15	3,88	0,558	0,554	+0,72	0,558	0,556	+0,359
12	40,25	7,15	5,62	0,591	0,577	+2,43	0,583	0,582	+0,172
13	64	7,15	8,95	0,607	0,595	—2,02	0,612	0,596	+1,01
14	101	7,15	14,1	—	—	—	0,613	0,602	+1,82
15	13,2	3,19	4,14	0,554	0,562	—1,42	0,559	0,563	—0,79
16	18,5	3,19	5,8	0,585	0,582	+0,51	0,577	0,582	—0,86
17	22,2	3,19	6,95	0,605	0,587	+3,06	0,582	0,588	—1,02
18	27,8	3,19	8,71	0,61	0,594	+2,7	0,592	0,596	—0,67
19	40,25	3,19	12,6	0,613	0,602	+1,83	0,602	0,602	0
20	64	3,19	20	0,615	0,604	+1,82	0,615	0,605	+1,65
21	101	3,19	31,6	—	—	—	0,594	0,608	—2,3
22	18,5	6,0	3,08	—	—	—	0,582	—	—
23	27,8	6,0	4,64	—	—	—	0,565	—	—
24	18,5	5,2/5,7	3,56	—	—	—	0,627	—	—
25	27,8	5,2/5,7	5,35	—	—	—	0,665	—	—

Примечание. № 22 и 23 катализатор — шарики, № 24 и 25 катализатор — таблетки.

Уравнение (1) переписывалось в следующей форме:

$$\frac{(1-F)}{\left(\frac{n-1}{n}\right)^2} = (1-F_{ц}) + \left[\left(\frac{n}{n-1}\right)^2 - \left(\frac{n-2}{n-1}\right)^2\right]\Delta(1-F). \qquad (2)$$

Величина в левой части и коэффициент при $\Delta(1-F)$ в правой вычисляются из опытных данных и откладываются в прямоугольной системе координат (рис. 1). Наилучшим образом проведенная через эксперименталь-

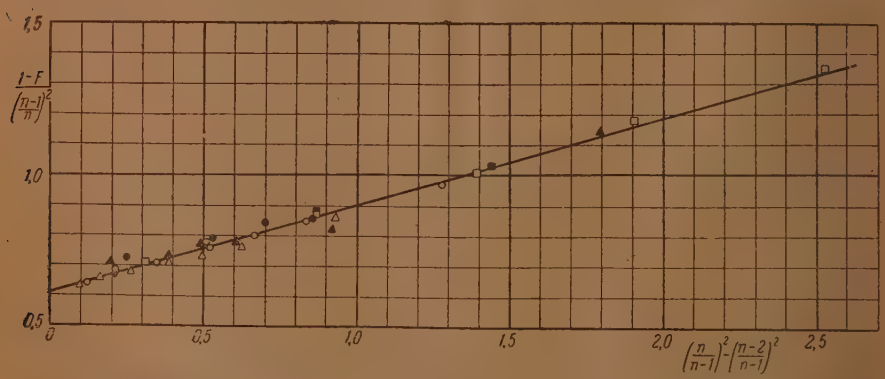


Рис. 1. о — шарики ⌀ 3,19 мм, □ — шарики ⌀ 7,15 мм, △ — дробь ⌀ 2,46 мм, ● — шарики ⌀ 3,19 мм опыт № 2, ■ — шарики ⌀ 7,15 мм опыт № 2, ▲ — дробь ⌀ 2,46 мм опыт № 2

ные точки прямая своим наклоном определит $\Delta\ (1-F)$ и пересечением с осью ординат $(1-F_ц)$.

В соответствии с рис. 1

$$\frac{(1-F)}{\left(\frac{n-1}{n}\right)^2} = 0{,}61 + 0{,}288\left[\left(\frac{n}{n-1}\right)^2 - \left(\frac{n-2}{n-1}\right)^2\right]. \qquad (3)$$

Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую со средним отклонением $\mp$ 2% (табл. 1) и максимальным $\mp$ 4,5%, причем увеличение отклонений наблюдается при $n \leqslant 6$, когда уравнение (1) начинает терять свой физический смысл. Из уравнения (3) следует, что $F_ц$ — коэффициент пустот во внутренних слоях засыпки, где нет влияния стенок, равен 0,39, что точно соответствует упаковке с 8 точками контакта на каждом шаре, и с результатами точных измерений Сюлливана и Гертель [12] с мелкими стеклянными шариками. Величина $\Delta\,(1-F) = 0{,}288$ совпадает с опытными данными Броуна и Хукслея [13] для засыпки из шариков и коротких цилиндриков в кубических сосудах. Величина $F_ц$ у них получилась равной 0,41—0,43, что, повидимому, связано с другим методом засыпки шариков в контейнер. Как видно из рис. 2, результаты наших опытов хорошо совпадают с аналогичными экспериментами Кармана [4]. Вышедшая уже после окончания этой работы работа Лева и Груммера [11] теоретически нового ничего в этой области не дает. Результаты их измерений также приведены на рис. 2.

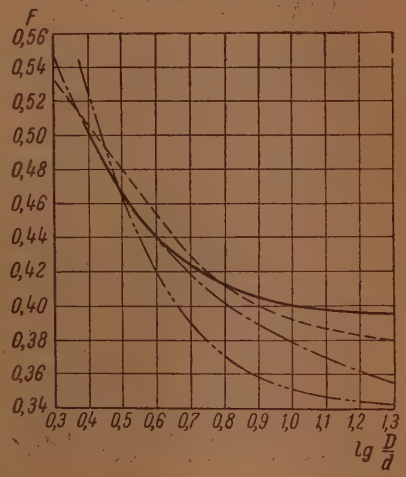


Рис. 2.—уравнение (3), ——— Карман [4], —·— Лева [11] шарики, —··— Лева [11] цилиндрики

2. ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЗЕРНИСТОГО СЛОЯ

Число экспериментальных работ, посвященных гидравлическому сопротивлению слоя шариков, очень велико. В трактовке результатов эксперимента есть две тенденции:

1) Движение жидкости в слое шариков считают аналогичным движению в ряде параллельных изогнутых каналов, сечение которых тем или иным образом определяется взаимным расположением зерен («идеальный грунт» по терминологии Лейбензона [1]).

2) Движение жидкости в зернистом слое изображают как ряд последовательных обтеканий жидкостью отдельных зерен слоя и гидравлическое сопротивление складывается из сопротивлений отдельных зерен движению жидкости. Первая гипотеза была с успехом применена главным образом в области невысоких линейных скоростей жидкости, где сопротивление пропорционально первой степени линейной скорости (режим Д'Арси).

Здесь наиболее популярна зависимость:

$$\Delta p = \frac{W_0^2 \cdot \gamma}{2g} \cdot \frac{a}{F^3}\, f_э. \qquad (4)$$

$$f_э = \varphi\,(\mathrm{Re}_э) \qquad (5)$$

$$\mathrm{Re}_э = \frac{4W_0 \cdot \gamma}{a \cdot \mu} \qquad (6)$$

Здесь

Δp — перепад давления на единицу высоты слоя в кг/м²·м,

g — 9,81 м/сек²,

W_0 — скорость жидкости (газа), отнесенная к полному сечению аппарата м/сек, γ — удельный вес жидкости (газа) кг/м³, a — поверхность зерен на единицу объема слоя 1/м, F — доля свободного объема в слое, $f_э$ — коэффициент трения в расчете на эквивалентный диаметр, $Re_э$ — число Рейнольдса в расчете на эквивалентный диаметр, μ — вязкость жидкости (газа) кг/м·сек.

Аналогичные зависимости с успехом были применены для обработки данных и в области больших скоростей газа, вне режима Д'Арси [3], [4], [19], [24], [35], [36]. В области Д'Арси, уравнение (4) было проверено особенно широко для зерен самого различного диаметра, конфигурации и доли свободного объема [5], [28], [12], [23], [15].

С успехом было использовано предложение об измерении удельной поверхности порошков продуванием через слой порошка, газа или жидкости и замером перепада давления [16], [17], [18]; показано, что процессы осаждения порошков из взвеси подчиняются уравнению (4), [20], [21].

Вторая гипотеза была также положена в основание обработки ряда экспериментальных данных [22], [25], [26], [34]. Зависимость здесь получается следующего общего вида:

$$\Delta p = \psi \cdot \varphi'(F)\, m \cdot S \tag{7}$$

$$\psi = \varphi''(Re_0) \tag{8}$$

$$Re_0 = \frac{W_0 \cdot \gamma \cdot d}{\mu}. \tag{9}$$

Здесь

m — число обтекаемых элементов в единице объема,

ψ — коэффициент сопротивления обтекаемого тела,

S — площадь миделя обтекаемого тела м²,

$\varphi'(F) = F^{-4}$. При наличии некоторых предположений, как это показал Л. С. Лейбензон, из уравнений типа (7) можно вывести уравнения, принятые для условий движения жидкости по ряду параллельных трубок.

Имеется и значительное число чисто эмпирических уравнений (29), (37), которых мы здесь касаться не будем.

Производство опытов

Целью наших экспериментов было установление зависимости $f_э = \varphi(Re_э)$ в возможно более широком интервале $Re_э$ для металлических шариков и таблеток катализатора с гладкой поверхностью и геометрически простой формой, при засыпке их в трубки различных диаметров. Размеры шариков и таблеток даны в табл. 1.

Схема установки показана на рис. 3. Трубки с зернистым слоем продувались снизу вверх холодным подаваемым компрессором воздухом. При скоростях подачи до 15 л/мин замер скорости проводился реометром. При более высоких скоростях расход воздуха вычислялся по перепаду на острой диафрагме с кольцевыми каналами, причем коэффициенты расхода брались по графикам А. В. Крылова [38] и Ломана [39] и проверялись по лабораторным газовым часам. При вычислении расхода воздуха, производилась поправка на удельный вес (при большом перепаде давления) и на изменение температуры. Перепад давления в слое замерялся мениметром «Аскания» с точностью до 0,01 мм вод. ст., и выше 100 мм — водяным дифманометром. Перепад давления в диафрагме замерялся водяным дифманометром. Перед каждой серией опытов проверялась плотность системы. Высота зернистого слоя в большинстве трубок была 150 мм; в трубке диаметром 100 мм были проведены опыты при трех различных высотах, которые показали, что высота засыпки в этих пределах на коэффициент сопротивления существенно не влияет. Все трубки (кроме диаметром 100 мм) были стеклянные, в последнем случае металлическая стенка была покрыта слоем изолятора — стеклян-

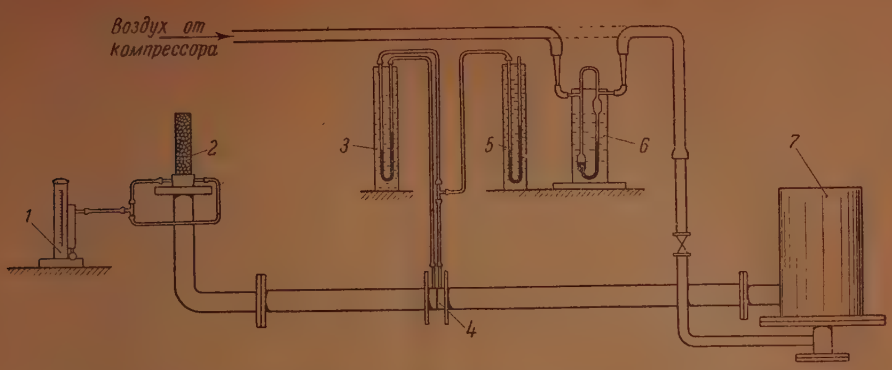


Рис. 3. *1* — миниметр «Аскания», *2* — труба с насадкой, *3* — дифференциальный манометр, *4* — диафрагма, *5* — манометр, *6* — реометр, *7* — рессивер

ного полотна. Результаты более 1000 замеров в обработанном виде приведены частично на рис. 4 а, б, в, г, д. Скорость воздуха доводилась в большинстве опытов до гидродинамической неустойчивости слоя, при которой зерна начинало подбрасывать струйками поднимающегося воздуха.

Обработка результатов эксперимента

Как уже было указано, вне зависимости от принятой гипотезы о характере движения жидкости в зернистом слое в уравнение (4) наиболее точно укладываются результаты многочисленных экспериментов по гидравлическому сопротивлению зернистого слоя. В соответствии с уравнениями (4), (5), (6) полученные нами экспериментальные результаты мы обрабатывали в координатах $\lg f_э$— $\lg Re_э$, вычисляемых из опытных данных по уравнениям (4) и (6). Величина F для металлических шариков определялась, как указано выше. Для катализаторов эта величина определялась измерением объема засыпанных зерен вдавливанием их в ртуть, налитую в мерный цилиндр. Кроме того, объем зерен проверялся непосредственным обмером 20 штук из каждого образца. Результаты этих измерений даны в табл. 1 во 2-й серии опытов. Величина a_0 определялась для шаров по уравнению

$$a_0 = \frac{6(1-F)}{d}. \tag{10}$$

К величине поверхности зерен на единицу объема слоя a_0, в сосуде размера, сравнимого с размерами зерен, должна быть прибавлена и поверхность стенок сосуда. Если движение жидкости в слое трактовать как движение в системе параллельных каналов, следовало бы прибавлять эту поверхность полностью. Приняв гипотезу о преобладающем внешнем обтекании тел в слое, логично вводить поверхность стенок с каким-то коэффициентом. Сюлливан и Гертель [12] опытным путем показали, что в зернистом слое коэффициент трения при режиме Д'Арси для продолговатых тел зависит от их ориентировки к направлению движения жидкости. В частности, если поверхность тел параллельна движению газа, коэффициент трения составляет 0,67 от этой величины для шаровой поверхности. Следовательно, боковые стенки цилиндрического сосуда должны вводиться в формулу (4) с коэффициентом 0,67. Н. М. Жаворонков [3] вводит в (4) поверхность стенок с коэффициентом 1, Карман [4] рекомендует коэффициент 0,5.

Обработка наших опытов показала, что экспериментальные данные наиболее точно укладываются на общую кривую при коэффициенте поверх-

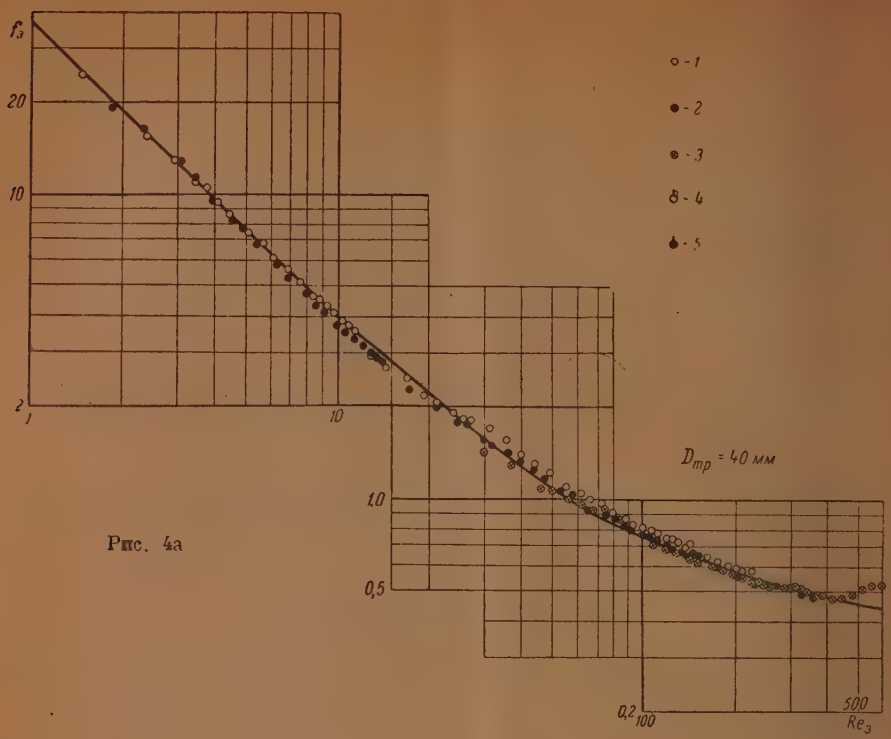

$f_э$
20
10
2
1
10
1,0
0,5
0,2
100
500
$Re_э$
○ - 1
● - 2
⊗ - 3
δ - 4
♦ - 5
$D_{тр}$ = 40 мм

Рис. 4а

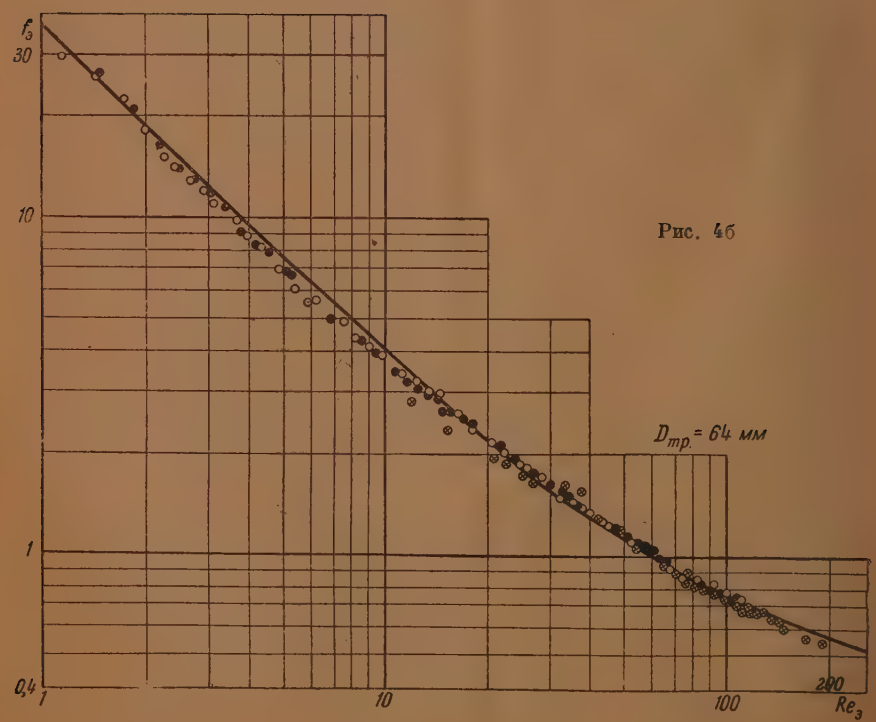

$f_э$
30
10
1
0,4
1
10
100
200
$Re_э$
$D_{тр.}$ = 64 мм

Рис. 4б

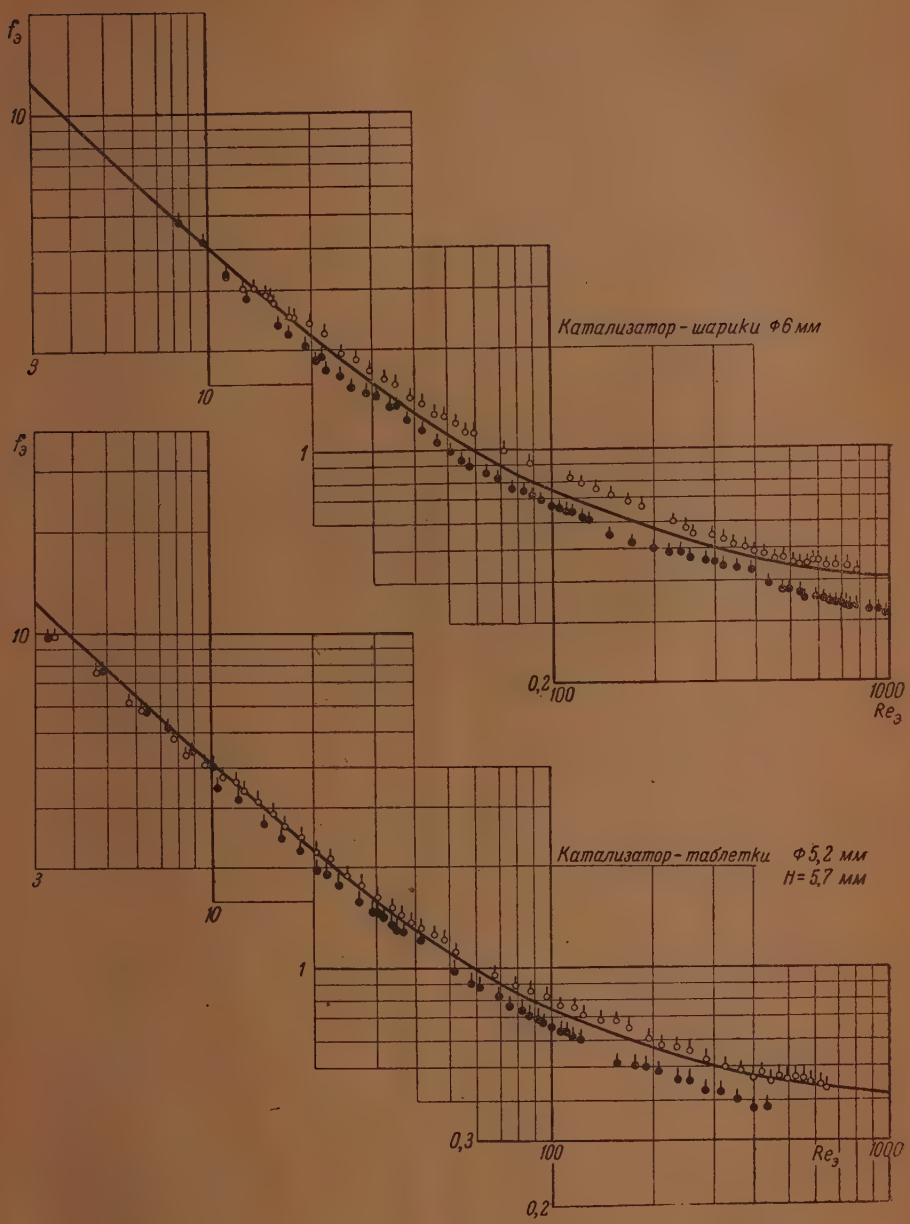


Рис. 4в

1 — дробь ⌀ 2,48 мм, *2* — шарики ⌀ 3,19 мм, *3* — шарики ⌀ 7,16 мм, *4* — катализатор в трубке ⌀ 27,8, *5* — катализатор в трубке ⌀ 18,5

Рис. 4г

ности стенок 0,75. В цилиндрическом сосуде поверхность стенок на единицу объема:

$$a_{ст} = \frac{4}{D};$$

Общая условная поверхность на единицу объема:

$$a = a_0 + 0{,}75 a_{ст} = a_0 + \frac{3}{D}. \qquad (11)$$

Для слоя из шариков:

$$a = \frac{6(1-F)}{d}\left(1 + \frac{1}{2(1-F)n}\right), \qquad (12)$$

где $n = \frac{D}{d}$.

a для (4) определялось по уравнениям (11) и (12). Остальные величины брались из данных эксперимента. Опытные данные приведены в координатах $\lg f_э$— $\lg Re_э$ на рис. 4. На изображении каждой отдельной серии опытов проведена общая кривая, соответствующая уравнению

$$f_э = \frac{36{,}3}{Re_э} + 0{,}4. \qquad (13)$$

Кроме отношений $\frac{D}{d} < 3$, все опытные точки ложатся на кривую по уравнению (13) с максимальным разбросом $\mp 25\%$ и средним $\mp 6\%$. Кривая отклонений, как показано на рис. 4, напоминает собой кривую ошибок Гаусса. Испытания зерен из таблеток и шариков (рис. 4) не дали каких-либо заметных отклонений. Коэффициент трения в трубке диаметром 101 мм оказался весьма незначительно выше, чем в других трубках, видимо, из-за шероховатости стенки трубки. Разброс точек мог бы быть меньше, если бы можно было точнее определять величину F: колебания в определении F на 1% дают отклонение $f_э$ на 5%, точность же определения едва ли была в нашем случае выше 2% из-за трудности определения точной высоты слоя зерен.

Коэффициент трения как функция параметра Рейнольдса

М. А. Великанов [2] указывает, что наличие сил инерции должно, как и для одиночного шара, привести в зернистом слое к следующему виду связи $f_э$ и $Re_э$:

$$f_э = \frac{A}{Re_э} + B. \tag{14}$$

Это выражение, как и для одиночного шара, справедливо до некоторого критического числа Рейнольдса, при котором наступает кризис обтекания, и $f_э$ падает ниже предельного значения B. В аналогичной форме искали связь между $f_э$ и $Re_э$ Линдквист [40] и Б. В. Канторович [30].

Величина A может быть определена из связи $f_э$ и $Re_э$ при малых $Re_э$, где величина B становится исчезающе малой. Из рис. 4 в интервале $Re_э = 1—10$,

$$A = 36{,}3, \tag{а}$$

из (14)

$$\lg B = \lg\left(f_э - \frac{A}{Re_э}\right). \tag{б}$$

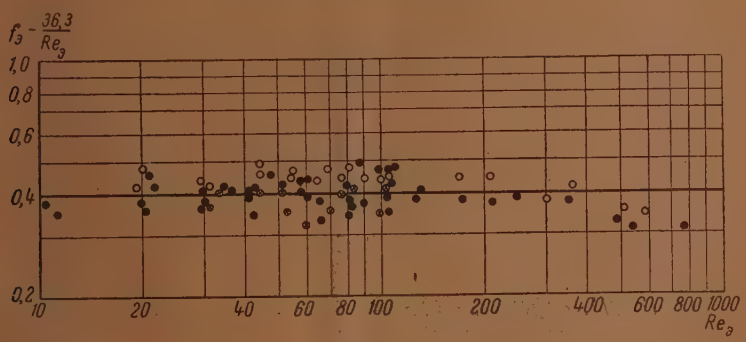


Рис. 5

Значения $\lg B$, вычисленные из экспериментальных данных, были отложены как функция $\lg Re_э$ на рис. 5, из которого видно, что величина B от $Re_э$ не зависит и равна:

$$B = 0{,}4. \tag{в}$$

Подставляя (а) и (в) в (14), получим:

$$f_э = \frac{36{,}3}{Re_э} + 0{,}4. \tag{14а}$$

Сравнение с экспериментальными работами других авторов

Весьма точная работа Сюлливана и Гертеля [12] при малых $Re_э$ и больших значениях n дала в наших обозначениях следующее значение $f_э$

$$f_э = \frac{36}{Re_э}, \tag{а}$$

что совпадает с найденной нами величиной. Аналогичное значение дали точные эксперименты Рута [5].

Численные коэффициенты Козени-Кармана [4] в наших обозначениях:

$$f_э = \frac{40}{Re_э}, \tag{б}$$

однако здесь не принималась во внимание поверхность стенки. При соответствующих пересчетах значения (б) и (а) становятся численно равными. Полученное нами значение совпадает с величиной, найденной Н. М. Жаворонковым и И. Э. Фурмер [41].

Таким образом, в режиме Д'Арси все опубликованные наиболее достоверные работы, будучи приведены к одной зависимости, дают хорошо согласующиеся между собой результаты. Результаты обработки этих данных даны на рис. 6 (для зерен с гладкой поверхностью) и на рис. 7 (для шероховатых зерен).

Если коэффициент трения выражен через зависимость:

$$\Delta p = \frac{W_0^2 \cdot \gamma}{2g} \frac{1}{d} f_0, \tag{15}$$

$$f_0 = \varphi(Re_0), \tag{16}$$

и

$$Re_0 = \frac{W_0 \gamma \cdot d}{\mu}, \tag{17}$$

то учитывая (12), (4), (5), и (6),

$$f_э = f_0 \frac{2F^3}{3(1-F)\left(1 + \frac{1}{2(1-F)n}\right)}. \tag{18}$$

и

$$Re_э = Re_0 \frac{2}{3(1-F)\left(1 + \frac{1}{2(1-F)n}\right)}. \tag{19}$$

По уравнениям (18) и (19) обработаны данные указанных ниже исследователей:

а) Федоров [7], обработав большинство опубликованных до 1939 г. результатов, получил чисто эмпирические зависимости. В наших обозначениях со средним $n = 30$ для $Re_э < 7$

$$f_э = \frac{38{,}6}{Re_э}; \tag{а}$$

для $Re_э > 7$

$$f_э = \frac{33{,}8}{Re_э} + \frac{0{,}798}{Re_э^{0{,}08}}. \tag{б}$$

На рис. 6 нанесены также результаты некоторых работ с зернами с гладкой поверхностью, опубликованных после 1939 г.

б) Линдквист [40]. Опыты с металлическими шарами ($F = 0{,}39$, $n = 10$).

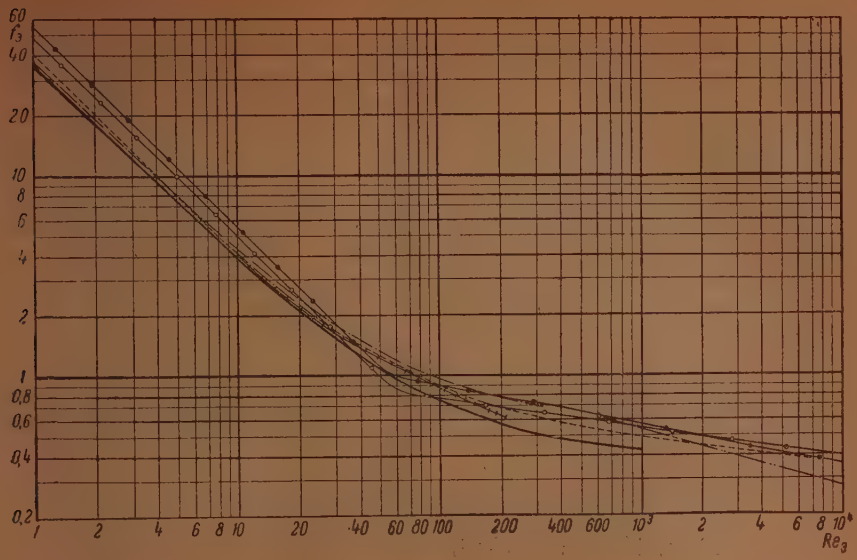


Рис. 6. $f_э = \frac{36,3}{Re_э} + 0,4$, — — — Федоров [7]. —·— Линдквист [40], —|— Феллинг [22], —O— Чилтон и Дженеро [31], —•— Хантер и Шоу [32], —··— Морозов [33]

в) Фелинг [22]. Опыты с калиброванной дробью $n_{ср} = 60$. Стремясь выразить сопротивление слоя через сопротивление отдельного шара, этот автор пришел к выражению типа (7).

г) В 1945 г. были опубликованы работы Моркома [26] и Розе [25]. Мы располагали лишь краткими аннотациями обеих работ. Данных для количественного сравнения было недостаточно. Розе [25] считает сопротивление слоя складывающимся из сопротивления отдельных шаров, Морком [26] получил для коэффициента сопротивления зависимость типа (14). Сравнение показывает, что в области $Re_э$ 100—1000 $f_э$ из наших опытов ниже данных Федорова в среднем на 10%, для $Re_э < 7$—на 6%.

Аналогия между гидравлическим сопротивлением слоя шариков и поперечно обтекаемого пучка труб

Весьма распространенный в технике пучок труб с разбивкой по вершинам равностороннего треугольника и шагом $S_1 = 1,25\ d$, имеет коэффициент пустот $F = 0,418$, что близко подходит к нормальным величинам для зернистого слоя. Между движением газа в слое шаров и в пучке труб шахматного расположения несомненно есть много общего. В области малых чисел Рейнольдса имеются обработки исследований гидравлического сопротивления пучка труб Чилтона и Дженеро [31], и Хантера и Шоу [32]. В области больших чисел Рейнольдса, обычно используемых в теплотехнике, ряд исследований обработан К. С. Морозовым [33]. Для случая $\frac{S_1}{d} = 1,25$ результаты всех этих работ были нанесены на рис. 6. (Данные Хантера и Шоу в ламинарной области были исправлены в соответствии с дискуссией по этой работе [32]). $f_э$ для зернистого слоя и для трубчатки, в интервале $Re_э$ 1—10 000 величины одного порядка. В области $Re_э < 10$ $f_э$ для трубчатки на 50% выше, что соответствует данным Сюлливана и Гертеля [12].

Сопротивление зерен с шероховатой поверхностью

Влияние шероховатой поверхности на сопротивление зернистого слоя было исследовано Лева [19]. Он сгруппировал данные своих испытаний, а также работы Омана и Ватсона [8] по трем группам шероховатости:

1) зерна с видимо гладкой поверхностью,
2) таблетки из таблеточных машин,
3) высушенные гранулы из прессов с грубой поверхностью.

На рис. 7 сопоставлены пересчитанные нами данные А. С. Брука и сотрудников [36] по кусковому коксу, Лева [19], а также Гэмсона, Тодеса и Хоуген [42] для сухих катализаторных таблеток различной формы. Из рис.7 видно, что в области чисел Рейнольдса 500—10 000 сопротивление таблеток в среднем на 50% выше сопротивления гладких шариков, а сопротивление гранул на 200%. В области малых чисел Рейнольдса — ниже 40 — влияние шероховатости не должно сказываться. Из работы В. М. Антуфьева и Г. С. Белецкого [43] видно, что такие же закономерности наблюдаются и для поперечно обтекаемого пучка труб. Нужно только учесть, что относительная шероховатость для труб на порядок меньше, чем для катализаторов.

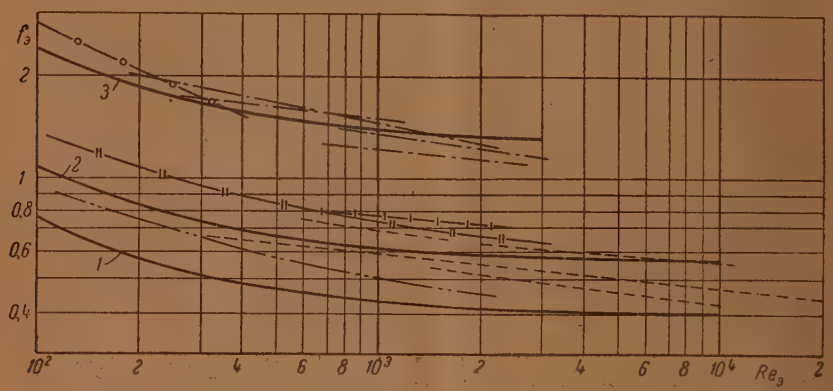


Рис. 7. *1* — зерна с гладкой поверхностью, *2* — зерна с шероховатой поверхностью, *3* — зерна с грубо неровной поверхностью, —··— Гемсон, Тодес, Хоуген [42] таблетки — шарики, —||— —||— —||— таблетки — цилиндрики, — — Лева [19] шарики, —|— то же цилиндрики, —·— то-же гранулы, —∘— Брук и др. [36] кусковой кокс

Сопротивление отдельного шара и отдельного цилиндра в зернистом слое и трубчатке

Сопротивление движению отдельного шара

$$P = \psi_c \frac{W_c^2 \cdot \gamma \cdot \pi d^2}{2 \cdot g \cdot 4}. \tag{20}$$

где

$$\psi_c = \varphi(\mathrm{Re}_c), \tag{21}$$

$$\mathrm{Re}_c = \frac{W_c \cdot d \cdot \gamma}{\mu}; \tag{22}$$

число шаров в единице объема зернистого слоя

$$m = \frac{6(1-F)}{\pi d^3}. \tag{23}$$

Гидравлическое сопротивление слоя шаров может быть выражено:

$$\Delta p = P \cdot m = \frac{W_c^2 \cdot \gamma \cdot 3 \cdot (1 - F)}{2 \cdot g \cdot 2 \cdot d} \psi_c. \tag{24}$$

Здесь W_c — усредненная истинная скорость в пространстве между шарами; примем ее равной средней скорости жидкости в самом суженном сечении между шарами

$$W_c = \frac{W_0}{\varphi}, \tag{25}$$

где φ — «просвет» между шарами.

С. Л. Лейбензон [1] предложил следующее соотношение между φ и F

$$\varphi = 0{,}625 \cdot F^{1,4}. \tag{26}$$

Подставляя (25) и (26) в (24) и приравнивая правые части (24) и (4), получим после сокращения:

$$\psi_c = \frac{1{,}55}{F^{0,2}} f_э. \tag{27}$$

В соответствии с (22), (26) и (6)

$$\mathrm{Re}_c = \frac{2{,}4\,(1 - F)}{F^{1,4}} \mathrm{Re}_э. \tag{28}$$

Подставляя (27) и (28) в (13), получим:

$$\psi_c = \frac{1{,}35\,(1 - F)}{F^{1,6} \cdot \mathrm{Re}_c} + \frac{0{,}62}{F^{0,2}}. \tag{29}$$

Для доли свободного объема «нормальной» упаковки $F = 0{,}39$. ψ_c нанесено по (29) на рис. 8 вместе с ψ для отдельного шара. Такие же расчеты и построения были выполнены для отдельного цилиндра и пучка труб. Из рис. 8 видно, что ψ_c как для шара, так и для цилиндра соизмеримы с ψ при больших Re_c. Для малых Re_c коэффициент сопротивления для шара и для цилиндра в слое в 10—15 раз больше, чем для отдельного тела при той же линейной скорости потока.

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ В ЗЕРНИСТОМ СЛОЕ И КОЭФФИЦИЕНТ ВЛИЯНИЯ СТЕНКИ АППАРАТА

Зависимость плотности упаковки от диаметра сосуда (1), (3) дает возможность рассчитать соотношение плотностей упаковки и скоростей газа в центре и на периферии и правильность определения влияния поверхности стенки аналогично расчетам Борескова и Риттера [10]. Периферийный слой принят, как и при выводе (3), равным одному зерну. Тогда, если обозначить средние величины по сечению без индекса, периферийные индексом ($к$) и относящиеся к центральным слоям (ц):

$$F = \left(\frac{n-2}{n}\right)^2 F_ц + \frac{4\,(n-1)}{n^2} F_к. \tag{а}$$

Аналогично для a и W.

Учитывая (а) и (3), получим:

$$F_к = F_ц \frac{2n-3}{4\,(n-1)} + \frac{2n-1}{4\,(n-1)} \cdot 0{,}288; \tag{б}$$

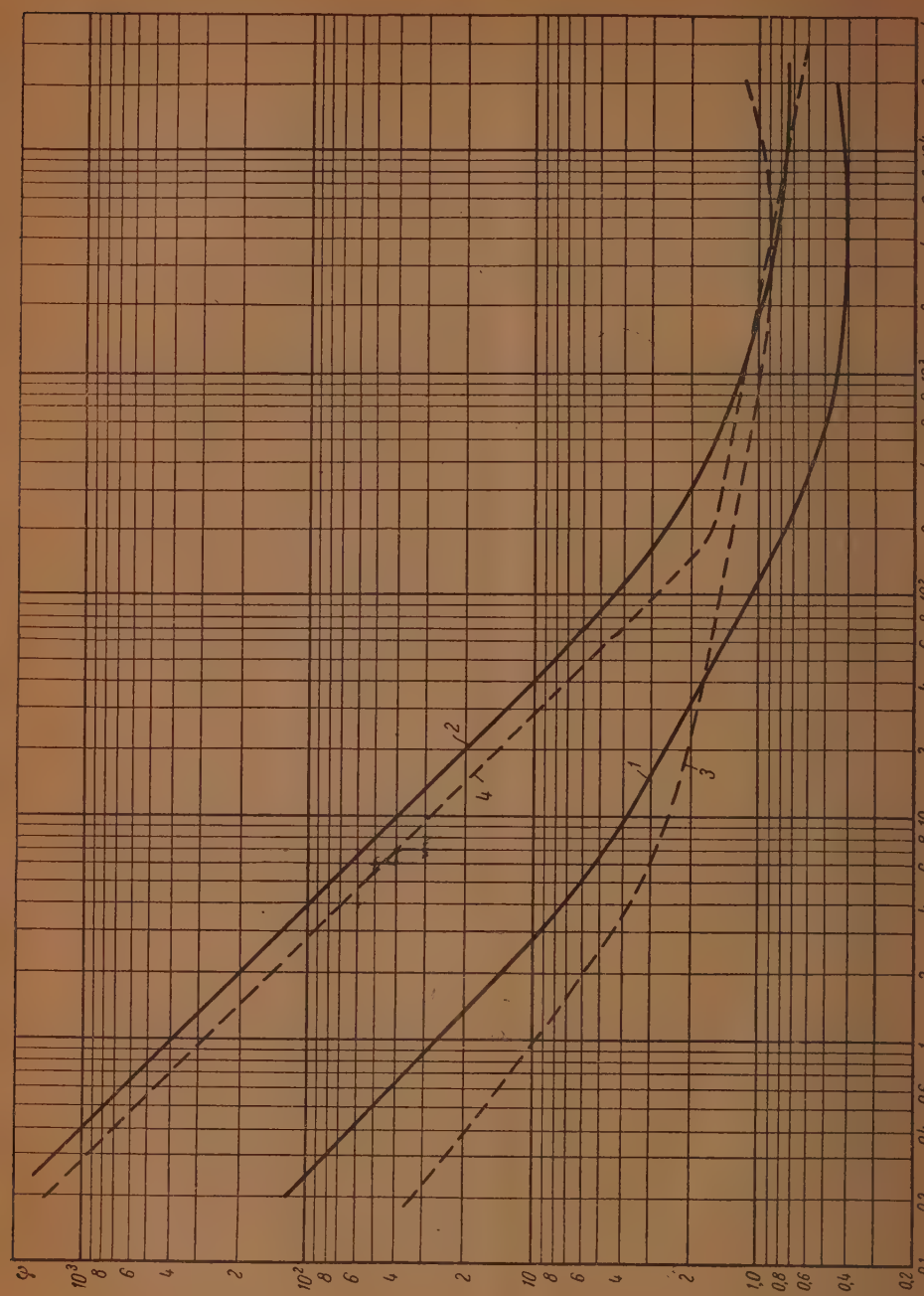


Рис. 8. 1 — отдельный шар, 2 — шар в слое по уравнению (29), 3 — отдельный цилиндр, 4 — цилиндр в пучке труб

учитывая (12), (а) и (3)

$$\frac{a_k}{a_ц} = \frac{(1-F_k)}{(1-F_ц)}\left(1+\frac{0{,}75}{6(1-F_k)(n-1)}\right). \qquad (в)$$

Для каждого из слоев — периферийного и центрального — могут быть написаны уравнения типа (4).

Уравнение (5) напишем приближенно в виде

$$f_э = \frac{A}{\mathrm{Re}_э^e}. \qquad (г)$$

Тогда, приравнивая правые части уравнения (4), для обоих параллельных слоев насадки и сокращая, получим:

$$\frac{W_k}{W_ц} = \left(\frac{a_ц}{a_k}\right)^{\frac{1+e}{2-e}} \cdot \left(\frac{F_k}{F_ц}\right)^{\frac{3}{2-e}}. \qquad (д)$$

В области Д'Арси $e = 1$. Для переходной области примем $e = 0{,}3$.

В общем случае, для средних по сечению величин a, F, W:

$$\Delta p = \xi \frac{W_0^2 \cdot \gamma \cdot a}{2g \cdot F^3} f_э, \qquad (е)$$

где ξ — коэффициент влияния стенок, обусловленный непостоянством по слоям составляющих зависимость (e) величин.

При правильном выборе численного коэффициента в (11) $\xi = 1$. Для центральной части слоя

$$\Delta p = \frac{W_{оц}^2 \cdot \gamma \cdot a_ц}{2g \cdot F_ц^3} f_э. \qquad (ж)$$

Приравнивая правые части (е) и (ж) и подставляя (а), получим:

$$\xi = \frac{1}{\left[\frac{4(n-1)}{(n-2)^2}\cdot\frac{W_k}{W_ц}+1\right]^{2-e}\cdot\left[\frac{4(n-1)}{(n-2)^2}\cdot\frac{a_k}{a_ц}+1\right]^{1+e}}\left[\frac{4(n-1)}{(n-2)^2}\cdot\frac{F_k}{F_ц}+1\right]^3. \qquad (и)$$

Результаты расчетов по формулам (б), (д) и (и) для разных n приведены для двух режимов в табл. 2 ($F_ц = 0{,}39$).

Результаты расчетов показывают (для слоя с уравнением распределения плотности (3)):

1. Скорость у стенки сосуда превышает скорость в средних слоях на 10—20% лишь при $n<6$. При $n>6$ $\frac{W_к}{W_ц}$ 0,97 (для $\mathrm{Re}_э > 40$).

2. Коэффициент влияния стенок в соответствии с обработанными результатами наших экспериментов (рис.4) оказался равным единице, для всех n, кроме $n = 4$, где двухслойная схема не имеет никакого физического смысла. Наши выводы совпадают с данными визуального изучения движения газов в зернистом слое [27] и с замером полного напора газа у стенок и в центре слоя [44], но расходятся с результатами расчетов Борескова и Риттера для таблеток и гранул [10]. Последнее, видимо, объясняется различными соотношениями $F_к$ и $F_ц$ для испытывавшихся этими авторами материалов и для металлических шариков (см. рис. 2).

Предел аэродинамической устойчивости

Если перепад давления жидкости, приходящийся на отдельную частицу, становится больше веса самой частицы, то при движении жидкости в слое снизу вверх частицы начинают выскакивать из слоя, или, если они

Таблица 2

Распределение скоростей и коэффициент влияния стенок аппарата при разных соотношениях диаметра зерна и диаметра аппарата

(для металлических шариков)

n	4	5	6	8	10	20	∞
F	0,441	0,426	0,417	0,407	0,402	0,395	0,39
$\frac{F_к}{F_ц}$	1,18	1,15	1,13	1,105	1,095	1,07	1,05
для $Re_э$ 40 ÷ 205							
$\frac{W_к}{W_ц}$	1,195	1,145	1,1	1,06	1,04	1,0	0,968
ξ	1,04	1,01	1	1	1,005	1,01	1,0
для $Re_э < 10$							
$\frac{W_к}{W_ц}$	1,23	1,13	1,07	1	0,968	0,9	0,842
ξ	1,005	1,01	1	0,995	1	1	1

Таблица 3

Перепад давления при пределе аэродинамической устойчивости

№ по пор.	D мм	d мм	F	Re	Δp	$\frac{\Delta p}{m}$	Вес 1 шарика в г
1	18,5	3,19	0,423	638	307	0,226	0,132
2	22,2	3,19	0,418	483	198	0,106	0,132
3	18,5	2,48	0,43	490	350	0,123	0,086
4	22,2	2,48	0,425	439	297	0,074	0,085
5	18,5	5,2/5,7	0,373	655	68,5	0,324	0,170
6	18,5	6	0,418	745	61,7	0,384	0,230

Примечание. Поз. 5 и 6 катализаторы—таблетки и шарики.

прижаты какой-либо сеткой, вибрировать в слое. Наступает предел аэродинамической устойчивости слоя, приводящий, даже если слой зерен сверху зажат, к повышенному износу и разрушению зерен. Предел аэродинамической устойчивости характеризуется, таким образом, соотношением

$$\frac{\Delta p}{m} = G_T, \tag{30}$$

где m — число зерен в единице объема,

G_T — вес отдельного зерна.

Предел устойчивости слоя фиксировался в наших экспериментах. В табл. 3 показаны $\frac{\Delta p}{m}$ в момент неустойчивости сравнительно с весом зерна G_T. Показано, что условие (30) приближенно соблюдается.

ВЫВОДЫ

1. Предложена и экспериментально проверена зависимость плотности упаковки зерен в слое от соотношения диаметров сосуда и зерна.

2. Измерено гидравлическое сопротивление слоя металлических шариков и катализаторных таблеток разных размеров в трубках разных диаметров в интервале $Re_э = 2—800$.

3. Предложено уравнение, связывающее коэффициент трения в зернистом слое с критерием Рейнольдса, дающее при правильном учете влияния стенки сосуда однозначную зависимость между указанными выше величинами.

4. Показано равенство коэффициентов трения для зернистого слоя и поперечно обтекаемого шахматно расположенного пучка труб в широком интервале $Re_э$.

5. Рассчитаны коэффициенты сопротивления шарика и цилиндра в слое и пучке.

6. Рассчитано соотношение скоростей газа в зернистом слое в центре слоя и у стенки трубы. Показано, что для слоя из металлических шариков это соотношение близко к единице.

7. Экспериментально измерен и сопоставлен с весом зерна предел гидродинамической устойчивости слоя.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

W м/сек — линейная скорость жидкости (газа).
γ кг/м³ — удельный вес жидкости (газа).
μ кг/м-сек — вязкость газа.
Δp кг/м²/м — перепад давления при прохождении жидкости (газа) через зернистый слой высотой 1 м.
g — 9,81 м/сек².
f — коэффициент трения при прохождении газа через зернистый слой
F м³/м³ — доля свободного объема — коэффициент пустот в слое.
a м²/м³ — поверхность зерен на единицу объема слоя.
d — диаметр зерна.
D — диаметр аппарата.
n — отношение диаметра аппарата к диаметру зерна.
m — число зерен в единице объема слоя.
ψ — коэффициент сопротивления обтекаемого тела.
S м² площадь миделя обтекаемого тела.
S_1 м — расстояние между осями соседних трубок в пучке труб шахматного расположения.
P кг — сопротивление движению отдельного шара.
φ — минимальная доля свободного сечения в зернистом слое или пучке труб.
C_T кг — вес одного зерна.
e — показатель степени в приближенном уравнении $f_э = \frac{A}{Re_э^e}$.
ξ — коэффициент влияния стенки в уравнении (e) раздел 3.

$Re = \frac{W_0 \gamma . d}{\mu}$ — критерий Рейнольдса по отдельной частице.

$Re_э = \frac{4W_0\gamma}{a.\mu}$ — критерий Рейнольдса по эквивалентному диаметру.

Индексы

о — полное сечение аппарата.
с — минимальное свободное сечение аппарата.
э — величины, рассчитываемые на эквивалентный диаметр зернистого слоя.
ц — центральная часть зернистого слоя.
k — периферийная часть зернистого слоя.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
24. III. 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Лейбензон, Движение природных жидкостей и газов в пористой среде, М., ГТТИ, 1947.
2. М. А. Великанов, Изв. АН СССР ОТН, № 7—8, 638, 1945.
3. Н. М. Жаворонков, Хим. промышл., № 1, 1944.
4. P. C. Carman, Trans. Inst. Chem. Eng. (L), **15**, 150, 1937; **16**, 168, 1938.
5. B. F. Ruth, Ind. Eng. Chem., **38**, 564, 1946.
6. Л. Б. Радушкевич, М. М. Дубинин, Журн. прикл. хим., **14**, 900, 906, 1941.
7. И. М. Федоров, Сборник «Современные проблемы сушильной техники», вып. 2, М., Госэнергоиздат, 1941.
8. A. O. Oman, H. M. Watson, Nat. Petr. News, sect. two, R-795, Nov. 1944.
9. Б. А. Захаров и А. В. Фрост, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 421, 1946.
10. Г. К. Боресков и Л. Г. Риттер, Хим. промышл., № 6, 1946.
11. M. Leva, M. Grummer, Chem. Eng. Progr., **43**, 713, 1947.
12. R. R. Sullivan, K. L. Hertel, J. Appl. Phys., **11**, 761, 1940.
13. R. L. Brown, P. S. Howxsley, Nature, **157**, 586, 1946.
14. L. C. Verman, S. Banerjee, Nature, **157**, 584, 1946.
15. I. Koseny, Sitzber. Akad. Wiss., Wien, **136a**, 271, 1927.
16. P. C. Carman, J. Soc. Chem. Ind., **57**, 225, 1938; **58**, 1, 1939.
17. В. Ф. Журавлев и М. М. Сычев, Журн. прикл. хим., **20**, 173, 1947.
18. W. F. Keyes, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 33, 1946.
19. M. Leva, Chem. Eng. Progr., **43**, 549, 633, 1947.
20. T. C. Powers, Res. Lab. Portl. Chem. Ass. Bull., **2**, 1939.
21. H. H. Steinour, Ind. Eng. Chem., **36**, 618, 1944.
22. R. Fehling, Feuerungstechnik, **27**, 33, 1939.
23. C. U. Fair, L. P. Hatch, J. Am. Water Works. Ass., **25**, 155, 1933.
24. G. H. Fancher, J. A. Lewis, Ind. Eng. Chem., **25**, 1139, 1933.
25. H. E. Rose, Inst. Mech. Eng., Appl. Mech. Proc., **153**, 141, 1945: цит. по Chem. Abstr., 3306, 1946.
26. A. R. Morcom, Trans. Inst. Chem. Eng., Chem. Eng. Group, March, 12, 1946; цит. по Chem. Abstr., 3943, 1946.
27. M. L. Huges, J. Iron, Steel Inst., **156**, 371, 1947.
28. B. A. Bakmeteff, N. V. Feodoroff, Applied Mechanics, **4**, 97, 1937.
29. L. E. Brouwnell, D. L. Katz, Chem. Eng. Progr., **43**, 537, 1947.
30. Б. В. Канторович, Диссертация, ЭНИН, АН СССР, 1943.
31. T. H. Chilton, R. P. Generaux, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **29**, 161, 1933.
32. A. I. Gunter, W. A. Shaw, Trans. ASME, **67**, 643, 1945.
33. К. С. Морозов, Диссертация, МЭМИИТ, 1944.
34. R. T. Hancock, Mining Mag., **67**, 179, 1942.
35. H. V. Allen, Petrol. Ref., **23**, 93, 1944.
36. А. С. Брук и сотр., Сталь, № 2, 101, 1947.
37. T. H. Chilton, A. P. Colburn, Trans. Am. Inst. Ch. Eng., **26**, 178, 1931.
38. А. В. Крылов, ДАН, **16**, 133, 1947.
39. L. Lohman, Forschung a. d. Geb. Ingwesen, **13**, 30, 1942.
40. E. Lindquist, Premier Congrès des Grands Barrages, Stockholm, 1933, цит. по Б. В. Канторовичу [30].
41. Н. М. Жаворонков, И. Э. Фурмер, МХТИ, Отчет по теме № 79, июль 1945.
42. B. W. Gamson, G. Thodes, O. A. Hougen, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **38**, 91, 1942.
43. В. М. Антуфьев и Г. С. Белецкий, Котлотурбостроение, № 1, 1947.
44. W. H. Ward, Engineering, **148**, 435, 1939.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Е. Луцкий

Межмолекулярная ассоциация за счет водородных связей может вызвать как рост, так и уменьшение дипольного момента молекулы [1]. Как влияет внутримолекулярная ассоциация на дипольный момент μ молекулы?

Из имеющихся данных видно, что такого рода внутримолекулярно ассоциированные соединения как ортонитрофенол и, повидимому, орто-оксибензальдегид обнаруживают некоторые особенности, заключающиеся в следующем:

а) Дипольный момент (μ) у них необычно резко понижен сравнительно с таковым у их изомеров, особенно у пара-изомеров (на 1,9 D у нитрофенола [2] и $\sim$ 1,3 D у оксибензальдегида [3]). Этого нет у крезолов и метилциклогексанолов, также содержащих гидроксил, но не образующих внутримолекулярной водородной связи. Отсутствует это и у метоксисоединений, где орто-изомер имеет или несколько больший μ, чем пара-изомер, как у метоксинитробензолов и метоксибензальдегидов, или несколько меньший (на 0,20 D), как у крезилметиловых эфиров.

б) Метоксисоединение, получающееся при их этерификации, обладает резко возросшим μ (на 1,1—1,7 D). Этого нет у других изомеров, уменьшающих μ при этерификации. Этого нет и у ортокрезола, метиловый эфир которого обладает меньшим μ, так же как и у его мета- и пара-изомеров.

Эта особенность внутримолекулярно ассоциированных соединений тем более характерна, что обычно эфиры всегда имеют μ несколько более низкий, чем исходный спирт или фенол.

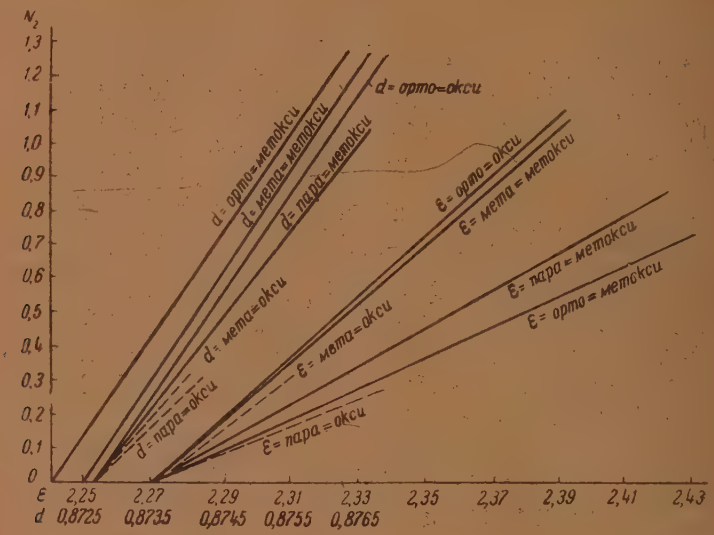
При этом $\Delta\mu = \mu$ (спирта, фенола) — μ (метилового эфира) колеблется в узких пределах, обычно около 0,4 D. В этом отношении внутримолекулярно ассоциированные соединения качественно сходны с такого рода соединениями, как тиоспирты, у которых переход к эфиру также сопровождается ростом μ.

в) Аномальность отношений видна и из того, что μ ортонитрофенола значительно отстает от подсчитанного по правилу векторного сложения. Принимая угол наклона группового момента в феноле 89 $\pm$ 5° и анизоле 80 $\pm$ 10° (по Донле и Герекену [4]), были рассчитаны μ различных их замещенных (приведены у Стюарта [5]). В случае ортонитрофенола рассчитанный μ значительно превосходит наблюдаемый (на 0,9 D); в случае же мета- и пара-изомеров наблюдаемый μ или ниже рассчитанного, но на значительно меньшую, чем у орто, величину (у мета на 0,3 D), или заметно выше (у пара на 0,85) рассчитанного. Этого различия между орто- и пара-изомерами нет у крезолов, где орто-изомер, так же как мета и пара, обладает μ близким к вычисленному; нет его и у нитроанизолов, где μ орто-изомера, наоборот, заметно превосходит вычисленный.

В целях проверки, являются ли указанные выше особенности характерными для других соединений, у которых орто-изомер способен ассоциировать внутримолекулярно, были определены дипольные моменты (в бензоле при 25°) орто-, мета- и пара-окси- и метоксиацетофенонов. Методика определения описана в экспериментальной части. Полученные при этом данные для плотности d_2 и диэлектрических постоянных ε_2 приведены в табл. 1

и на рисунке, где эти величины отложены на оси абсцисс, а концентрация N_2 — на оси ординат.

В табл. 1 приведены также значения P_∞ (рассчитанные по формуле Гедестранда [6]) и μ, рассчитанные по формуле $\mu = 0{,}22\sqrt{P_\infty - R_E}$, где R_E принимаем равным MR_D — молярной рефракции растворенного вещества, рассчитанной по правилу аддитивности из атомарных рефракций и рефракций связей.



Из рисунка видно, что у мета- и параоксиацетофенонов с ростом концентрации раствора наблюдается все растущее отклонение величин d_2 и ε_2 от прямой.

Так, tg углов $\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{N_2}$ и $\frac{d_2 - d_1}{N_2}$ соответственно равны у метаоксиацетофенона при

N_2=0,001244	11,41	0,378
0,002046	12,05	0,382
0,002798	12,61	0,389
0,003393	12,97	0,395

у параоксиацетофенона при

N_2=0,00717	19,6	0,38
0,001311	21,7	0,38
0,001392	22,0	0,40
0,002843	24,1	0,42

Такого рода отклонение связано, повидимому, с наложением эффекта межмолекулярной ассоциации; оно наблюдается и у других соединений, способных ассоциировать межмолекулярно. Так, изменение $\frac{\Delta\varepsilon}{N_2}$ у метанитрофенола, по данным Виллиамса и Фогельберга [2], составляет от 20,7 до 23,6 для N_2 от 0,0013 до 0,0064. Анцилотти и Колумба Куран [7] также обнаружили у парабромфенола рост $\frac{\Delta\varepsilon}{N_2}$ с повышением концентрации и для подсчета P_∞ они брали среднее отношение для трех наиболее разбавленных растворов.

Таблица 1

Наименование соединения	N_2 в мол. %	d_2	ε_2	P_∞	MR_D	$\mu \cdot 10^{18}$
Ортооксиацетофенон	0,0000	0,87281	2,2714			
	0,2405	0,87353	2,2977			
	0,4963	0,87441	2,3251	196,54	38,60	2,78
	0,7761	0,87530	2,3555			
	1,0529	0,87619	2,3862			
Метаоксиацетофенон	0,0000	0,87284	2,2714			
	0,0340	0,87295	2,2761			
	0,1244	0,87322	2,2856	214,83	38,60	2,93
	0,2046	0,87352	2,2962			
	0,2798	0,87383	2,3068			
	0,3393	0,87408	2,3154			
Параоксиацетофенон	0,0000	0,87287	2,2714			
	0,0717	0,87315	2,2854	356,72	38,60	3,92
	0,1311	0,87337	2,2999			
	0,1892	0,87362	2,3135			
	0,2843	0,87409	2,3399			
Ортометоксиацетофенон	0,0000	0,87222	2,2714	372,20	43,33	3,99
	0,3223	0,87328	2,3418			
	0,5859	0,87415	2,4026			
	0,8699	0,87509	2,4674			
	1,0947	0,87582	2,5178			
	1,2865	0,87644	2,5623			
Метаметоксиацетофенон	0,0000	0,87252	2,2714	211,95	43,33	2,85
	0,2568	0,87345	2,2998			
	0,5262	0,87436	2,3292			
	0,7982	0,87527	2,3622			
	1,0452	0,87605	2,3930			
	1,2965	0,87688	2,4240			
Параметоксиацетофенон	0,0000	0,87284	2,2714	300,92	43,30	3,53
	0,2327	0,87370	2,3123			
	0,4537	0,87446	2,3515			
	0,6719	0,87523	2,3909			
	0,8495	0,87584	2,4228			

Отмеченное отклонение от линейной зависимости отсутствует, как и следовало ожидать, если оно вызвано межмолекулярной ассоциацией, у метоксисоединений, а также у тех орто-замещенных фенолов, у которых, несмотря на наличие гидроксила, возможна ассоциация внутри молекулы. Так, по данным Виллиамса и Фогельберга [2] у ортонитрофенола уже не наблюдается непостоянства $\frac{\Delta\varepsilon}{N_2}$ (колеблется незначительно от 13,8 до 14,2); то же имеет место по нашим данным у ортооксиацетофенона, где для

	$\frac{\Delta\varepsilon}{N_2}$	$\frac{\Delta d}{N_2}$
N_2=0,002405	10,95	—
0,004963	10,77	0,322
0,007761	10,83	0,322
0,010529	10,81	0,321

Так как отклонение от линейной зависимости у мета- и параоксиацетофенонов обнаруживается уже в наиболее разбавленных (из исследованных) растворах, то P_∞ вычислено для них на основании средних значений $\frac{\Delta\varepsilon}{N_2}$ и $\frac{\Delta d}{N_2}$, а именно: для метаоксиацетофенона соответственно 12,26 и 0,386,

а для параоксиацетофенона 21,8 и 0,40. Определенный для них дипольный момент не характеризует поэтому μ одиночной молекулы этих соединений.

Полученные данные для окси- и метоксиацетофенонов подтверждают наличие и у них особенностей, установленных выше для нитро- и формилофенолов. Действительно, ортооксиацетофенон имеет дипольный момент, резко пониженный сравнительно с пара (на 1,14 D); при переходе к ортометокси имеет место резкое увеличение μ приблизительно на ту же величину (1,21 D); у пара же при этом μ снижается на ту же величину, что и у спиртов и межмолекулярно ассоциирующих фенолов (паранитрофенола, *о*-, *м*- и *п*-крезолов и др.), а именно на 0,39 D; у метоксиацетофенонов уже отсутствуют характерные для оксисоединений отношения; здесь, как и отмечалось ранее, орто-изомер имеет μ больший, чем пара и мета.

Аномальность поведения ортооксиацетофенона видна и из сравнения дипольных моментов, наблюдаемых и вычисленных по формуле Фукса [8] для случая, когда в молекуле имеются две различные, свободно вращающиеся группы, моменты которых (μ_1 и μ_2) имеют некоторый наклон $\angle\beta_1$ и $\angle\beta_2$ к их осям вращения, в свою очередь, находящихся друг к другу под углом $\omega_{1,2}$, а именно

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\,\mu_1\,\mu_2 \cos\beta_1 \cos\beta_2 \cos\omega_{1,2}}.$$

Для OH-группы принимаем, по Донле и Герекену [4], $\beta_1 = 89°$, для OCH_3 — 80°; для CHO, и $COCH_3$-групп, на основании расчетов по формуле с одной группой, имеющей момент, наклоненный к оси вращения (галоиды, алкилы):

$$\cos\beta_2 = \frac{\mu^2 - (\mu_1^2 \mp \mu_2^2)}{2\,\mu_1\,\mu_2},$$

угол β_2 оказался равным приблизительно 50°.

При этом угле, как видно из нижеприводимого, вычисленные μ почти совпадают с наблюденными:

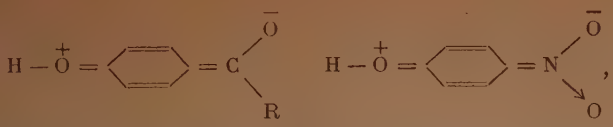
	$\mu \cdot 10^{18}$ наблюденный	вычисленный
паратолуиловый альдегид . . .	3,30	3,02
парабромбензальдегид	2,19	2,12
парахлорацетофенон	2,28	2,28
парабромацетофенон	2,29	2,27
параиодацетофенон	2,23	2,23

По указанной формуле Фукса и с помощью принятых углов были рассчитаны μ окси- и метоксиацетофенонов, а также орто- и параокси- и метоксибензальдегидов (табл. 2). В табл. 2 приведены и соответствующие данные для нитрофенолов и нитроанизолов (Стюарт [5]).

У всех трех замещенных фенола и анизола (нитроформило- и ацетило) соотношение наблюдаемых и рассчитанных величин изомеров одинаково, а именно: μ-ортооксиизомеров всегда меньше, чем вычисленный, пара больше, мета ниже, так же как и у орто; у метоксисоединений отношения иные; здесь орто ведет себя как и пара; у них наблюдаемый μ всегда больше, чем вычисленный; у мета же меньше, причем на ту же величину, что и у оксисоединения.

О причинах указанного поведения рассматриваемых соединений можно лишь высказать некоторые предположения.

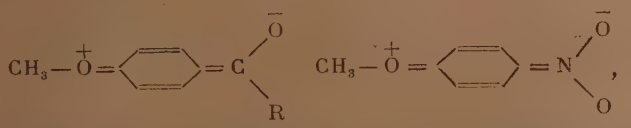
Заметное превышение наблюдаемого μ над вычисленным у параоксисоединений давно привлекало внимание химиков [10]. Объясняется оно, повидимому, участием в резонансе структур типа:



увеличивающих + заряд на кислороде гидроксила и — заряд на кислороде ацило- или нитрогруппы. На возможную роль резонанса, как причины более высокого дипольного момента у пара-замещенных фенола и анилина, указывали и Дженкинс [11], Сыркин и Дяткина [12], Волькенштейн [13] и др.

Более высокий μ у пара-замещенных фенола связан, как это следует из сказанного выше, и с тем, что на величину определенного для них μ оказывает некоторое влияние и межмолекулярная ассоциация [10].

У пара-метоксисоединений влияние резонанса сохраняется. И здесь участвуют в резонансе полярные структуры:



способствующие росту наблюдаемого μ сравнительно с рассчитанным.

У орто-оксисоединений также возможен резонанс структур:

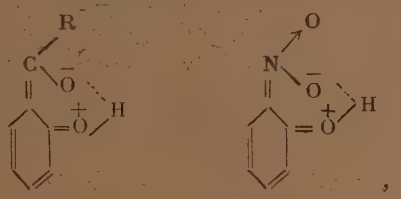


Таблица 2

Соединение		$\mu \cdot 10^{18}$ наблюденный	$\mu \cdot 10^{18}$ вычисленный	Δ
Оксиацетофенон	орто	2,78*	3,31	—0,53
	мета	2,93	3,32	—0,39
	пара	3,92	3,34	+0,58
Метоксиацетофенон	орто	3,99	3,12	+0,87
	мета	2,85	3,24	—0,39
	пара	3,53	3,30	+0,23
Оксибензальдегид	орто	2,88	3,16	—0,28
	пара	4,19 (диоксан)	3,18	+1,01
Метоксибензальдегид	орто	4,21	2,94	+1,27
	пара	3,85	3,13	+0,72
Нитрофенол	орто	3,10	4,02	—0,92
	мета	3,90	4,20	—0,30
	пара	5,05	4,20	+0,85
Нитроанизол	орто	4,83	3,94	+0,37
	мета	3,86	4,23	—0,37
	пара	4,74	4,37	+0,37

* После того как настоящая работа была уже выполнена, появилась статья Колумба Курана [9], где для орто-оксиацетофенона дано значение $\mu = 3{,}16$ *D*. Причина расхождения с полученным нами значением неясна. Судя по соотношению дипольных моментов альдегидов и кетонов, орто- и мета-изомеров рассматриваемого типа соединений и др., μ орто-оксиацетофенона не может быть равным величине, указанной Колумба Кураном.

увеличивающих μ, как и у пара-изомера. Однако наряду с резонансом образующаяся внутримолекулярная водородная связь вызывает устранение свободного вращения групп. Это приводит к заметному снижению μ, как, например, в карбоксиле. На такого рода влияние внутримолекулярной водородной связи указывали Шотт-Львова и Сыркин [3].

Иначе говоря, у рассматриваемых орто-изомеров действуют два фактора: резонанс, увеличивающий μ, и водородная связь, уменьшающая μ; влияние последней перекрывает действие резонанса.

У ортометоксиизомеров устраняется влияние внутримолекулярной водородной связи; остается лишь влияние резонанса. Именно этим можно было бы объяснить, почему при переходе от окси- к метоксисоединению в этом случае имеет место резкий скачок μ; почему у орто-, так же как и у параметокси, рассчитанный μ меньше наблюдаемого. У ортометокси, очевидно, накладывается еще эффект отталкивания групп, образования транструктур, увеличивающий дипольный момент соединения. Возможно, что именно поэтому превышение над рассчитанным у ортометокси больше, чем у параметокси.

У метаокси- и метаметокси-изомеров отсутствует резонанс с взаимно дополняющим друг друга участием обоих заместителей. Наоборот, у них имеется какой-то другой фактор, уменьшающий μ в равной мере как у окси-, так и у метоксисоединений. Повидимому, этим фактором является индуктивный эффект, одинаковый по характеру у OH-, COR-, OR-, NO_2-групп и поэтому ослабляющий взаимно их поляризацию.

Установленные выше особенности позволяют судить о наличии внутримолекулярной ассоциации у ряда соединений.

Так, следует считать, что не только F, но и Cl и Br в противоположность выводу из ряда электроотрицательности [14] способны участвовать в образовании внутримолекулярной водородной связи. Действительно, судя по имеющимся данным [2], [4], [7], дипольные моменты, как ортобром-, так и ортохлорфенола, значительно понижены сравнительно с дипольными моментами их пара-изомеров (на 0,77 или 0,89 и 0,89 D соответственно); ортобром и ортохлорфенолы, как и ортофторфенол, при переходе к метиловому эфиру дают соединения с резко возросшим μ и притом у всех почти на ту же величину: на 1,19, 1,11 и 1,15 D соответственно; пара-изомеры дают эфиры с пониженным или, по другим данным, с почти неизменным μ; сравнительно с рассчитанным по правилам векторного сложения [5] ортобром- и ортохлорфенолы обладают заметно пониженным μ на 0,82 D, в то время как их пара-изомеры не обнаруживают отклонения.

Внутримолекулярной ассоциацией объясняется, повидимому, и резкое различие μ орто- и паранитроанилинов (4,35 и 6,2 D) и др.

Методика эксперимента

Измерение ε было произведено по методу биений на аппарате экспресс-диполь в физико-химическом институте им. Карпова (Москва).

Вещества, подвергнутые исследованию, были синтезированы и очищены описанными в литературе методами. Перед измерением производилась дополнительная перегонка в вакууме или перекристаллизация:

Ортооксиацетофенон — едва желтоокрашенная жидкость с температурой кипения 92° [25].

Метаоксиацетофенон, перекристаллизованный из воды,— белые кристаллы с температурой плавления 95,5°.

Параоксиацетофенон — из воды, белые кристаллы с температурой плавления 111°.

Ортометоксиацетофенон — совершенно бесцветная жидкость; не изменяла цвета при длительном хранении, температура кипения ее 116° [17].

Метаметоксиацетофенон — бесцветная, подвижная, как вода, жидкость, температура кипения ее 118—119° [6—7].

Параметоксиацетофенон — белоснежные жесткие кристаллы, температура плавления их 38°.

Растворитель — бензол очищался по принятой в указанной лаборатории методике: перегонялся с отбором фракции $\pm 0{,}2°$, кипятился с щелочным раствором $KMnO_4$, встря-

хивался многократно со светлой 98%-ной H_2SO_4 и промывался каждый раз щелочью и водой, сушился над прокаленным поташом и перегонялся с отбором фракции $\pm 0{,}2°$, встряхивался со свежеперегнанной ртутью для контроля на присутствие серы и перегонялся с отбором фракции $\pm 0{,}1°$, вымораживался до точки $+5{,}50°$, сушился над металлическим натрием 24 часа и перегонялся дважды с отбором в первый раз фракции $\pm 0{,}2°$, во второй раз $\pm 0{,}1°$ непосредственно в ампулы.

Выражаю благодарность Я. К. Сыркину за предоставленную возможность произвести измерения; В. Г. Васильева и Е. Н. Гурьянову благодарю за советы при выполнении измерений.

Выводы

1. Определены дипольные моменты орто-, мета- и параокси- и метоксиацетофенонов.

2. Разобраны особенности дипольных моментов соединений с внутримолекулярной водородной связью.

Харьковский химико-технологический институт им. С. М. Кирова
Харьков

Поступила 23.VI.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул (пер. с англ.) 1937, 216, 229 и след.
2. J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1356, 1930.
3. Е. Шотт-Львова и Я. Сыркин, Журн. физ. хим., **12**, 479, 1938.
4. Z. phys. Chem., **18**, 316, 1932.
5. Стюарт, Структура молекул (пер. с нем.) 1937, 133.
6. Z. phys. Chem., **B. 2**, 429, 1929.
7. J. Amer. Chem. Soc., **65**, 607, 1943.
8. Z. phys. Chem. B. **14**, 339, 1931.
9. J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1835, 1945.
10. Я. К. Сыркин, Труды сессии Академии Наук по органической химии. Изд. АН СССР, 1939, 277.
11. J. Chem. Soc., 1252, 1933.
12. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 271, 274, 1946.
13. М. В. Волькенштейн, Строение молекул, 143—144, 1947.
14. L. Pauling, The Nature of Chem. Bond., 287 и др., 1945.

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ ДИВИНИЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В. Цветков и А. Петрова

В ряде опубликованных работ [1, 2, 3, 4], посвященных исследованию эффекта Максвелла в растворах высокомолекулярных веществ, мы показали, что существенная роль в этом явлении принадлежит оптической анизотропии, возникающей в молекуле полимера вследствие ее деформации в потоке (фотоэластический эффект). Однако при достаточно большой разнице в показателях преломления растворителя и растворенного вещества имеет место также и эффект формы макромолекул [5]. Собственная анизотропия растворенных молекул ничтожна и не может дать измеримого двойного лучепреломления в текущем растворе.

Количественная методика отделения фотоэластического эффекта от эффекта формы была разработана подробно и применена к изучению растворов полиизобутилена [4], макромолекулы которого наилучшим образом соответствуют современным модельным представлениям о структуре цепных молекул.

С другой стороны, в тех случаях, когда молекулярные цепи не являются линейными или когда они содержат члены, создающие значительное взаимодействие между отдельными участками цепи, можно ожидать, что их поведение в растворе существенно отличается от свойств, предсказываемых теорией нитеобразных молекул.

В качестве такого рода веществ, очевидно, могли служить полимеры дивинила и метилметакрилата, динамооптические свойства которых исследуются в настоящей работе.

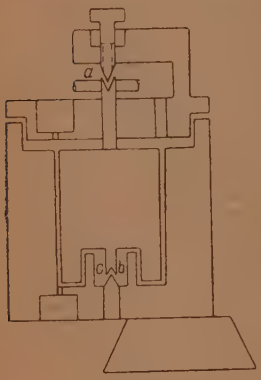


Рис. 1

Методика

Измерение величины двойного лучепреломления растворов и угла ориентации их оптической оси (угол гашения) производилось в латунных цилиндрических аппаратах, конструкция которых была аналогичной применявшейся ранее.

В тех случаях, когда исследуемая жидкость химически действовала на стальные шарикоподшипники, создавая коллоидный раствор, применялся аппарат, схематически изображенный на рис. 1. Здесь ось ротора опирается на стальные конусы *a* и *b*. Нижний подшипник изолирован от жидкости, заполняющей прибор, воздушной подушкой *c*. Сменные роторы позволяли пользоваться зазорами между стенками цилиндров, составлявшими 0,1; 0,2; 0,3 мм. При этом мы могли осуществить ламинарный поток жидкости с градиентом скорости до 75 000 сек$^{-1}$.

Двойное лучепреломление измерялось с помощью эллиптических компенсаторов с разностью хода от 0,02 до 0,07 длины световой волны.

Угол гашения определялся как полуразность угловых положений системы поляризатор—анализатор, установленной на темноту при двух противоположных направлениях вращения ротора.

Вязкость исследуемых растворов определялась обычным капиллярным вискозиметром, соединенным с системой воздушного давления, допускавшего производить измерения при различных скоростях течения. Средний градиент скорости определялся из соотношения $g = \frac{8}{3\pi r^3} Q$, где r—радиус капилляра, Q—объем жидкости, вытекающей в единицу времени.

Динамооптические свойства фракционированных образцов полибутадиена

Изготовление образцов было проведено И. В. Рокитянским и К. П. Рязанцевым. Исходный полимер был получен полимеризацией дивинила ректификата в присутствии металлического натрия при 60° С. Фракционирование производилось путем осаждения спиртом из раствора в дихлорэтане. Были получены три фракции, растворимые в бензине.

Молекулярные веса фракций и исходного образца определялись вискозиметрически по Штаудингеру (принято $K_m = 3 \cdot 10^{-4}$) в разбавленных бензиновых растворах. Полученные результаты приведены во втором столбце табл. 1.

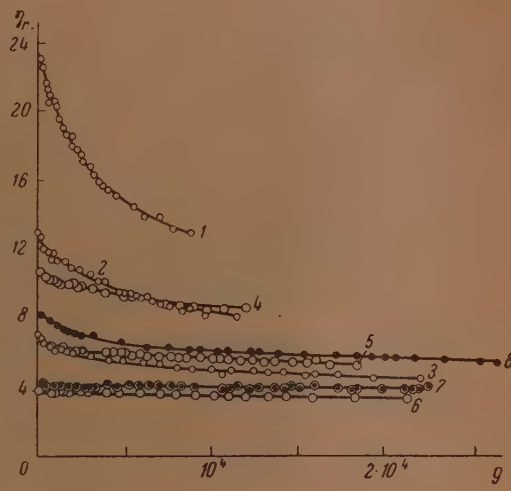


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости η_r от градиента скорости g в растворах Na-дивинилового полимера в бензине (различных концентраций)

1—$C_v = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$, 2—$C_v = 1{,}125 \cdot 10^{-2}$, 3—$C_v = 0{,}75 \cdot 10^{-2}$ — I фракция
4—$C_v = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$, 5—$C_v = 1{,}125 \cdot 10^{-2}$, 6—$C_v = 0{,}75 \cdot 10^{-2}$ — II фракция
7—$C_v = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ — III фракция
8—$C_v = 0{,}94 \cdot 10^{-2}$ — Исходный

Вязкость растворов, подвергавшихся динамооптическим исследованиям, определялась при различных градиентах скорости. При этом концентрированные растворы наиболее высокомолекулярной фракции обнаружили значительную структурную вязкость, которая практически отсутствовала у первой фракции. Эти результаты графически представлены на рис. 2.

Значения относительной вязкости η_r, полученные в потоке с градиентом скорости $g = 15\,000$ сек$^{-1}$, когда вязкость практически не зависит от скорости, приведены в четвертом столбце табл. 1. Третий столбец содержит соответствующие объемные концентрации растворов C_v.

Таблица 1

Фракционированные образцы Na-дивинилового полимера

Фракция	мол. вес μ	$C_v \cdot 10^2$	η_r $g = 15\,000$ сек$^{-1}$	$X \cdot 10^8$	$X_{ср} \cdot 10^8$	$W \cdot 10^{16}$
Исходный	51 900	0,94	5,4	10,5		
III	21 850	1,5	4,2	3,43		3,2
	40 700	0,75	3,45			
II	40 700	1,125	5,4	6,27		7,2
	40 700	1,5	8,5			
	61 400	0,75	4,5			
I	61 400	1,125	8,1	10,5		20,0
	61 400	1,5	13,1			

На рис. 3 изображена зависимость динамического двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g для растворов полимера $\mu = 61\,400$ и $\mu = 21\,800$, а также для нерасфракционированного исходного образца.

Для низкомолекулярной фракции зависимость $\Delta n = f(g)$ прямолинейна, для высокомолекулярной она имеет вид кривой, изогнутой вверх.

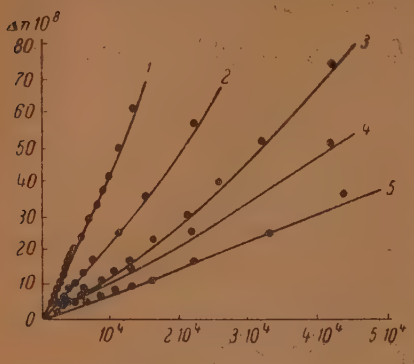


Рис. 3. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g в растворах фракционированного образца Na-дивинилового полимера в бензине

I фракция ($\mu = 61\,400$): 1 — $C_v = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$; 2 — $C_v = 1{,}125 \cdot 10^{-2}$ и 3 — $C_v = 0{,}75 \cdot 10^{-2}$. III фракция ($\mu = 21\,800$): 5 — $C_v = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$. Исходный: 4 — $C_v = 0{,}94 \cdot 10^{-2}$

Мерой двойного лучепреломления, характеризующего данный образец полимера, является динамооптическая постоянная X, определяемая из соотношения:

$$X = \left(\frac{\Delta n}{g \cdot C_v \cdot \eta}\right)_{\substack{g \to 0 \\ C_v \to 0}}, \qquad (1)$$

где η — вязкость бесконечно разбавленного раствора.

Опыт показывает [2, 3, 4], что для ряда высокополимерных веществ можно пользоваться экстраполяционной формулой, оправдывающейся в широком интервале концентраций:

$$X = \frac{\Delta n}{g \cdot C_v \cdot \eta_0 \sqrt{\eta_r}}, \qquad (2)$$

где η_0 — вязкость растворителя, η_r — относительная вязкость раствора.

Уравнение (2) оправдывается также и для полимеров дивинила, что иллюстрируется данными пятого столбца табл. 1, где приведены значения X для растворов различных концентраций. При этом в формулу (2) подставлялись значения η_r, измеренные при $g = 15\,000$ сек$^{-1}$, т. е. в условиях, когда структурная вязкость практически не проявляется.

В шестом столбце табл. 1 приведены значения динамооптической постоянной X, вычисленные как средние из данных, полученных в растворах при различной концентрации.

Сопоставление данных второго и шестого столбцов показывает, что для фракционированных образцов динамооптическая постоянная пропорциональна молекулярному весу полимерной фракции.

Зависимость угла ориентации α от градиента скорости для некоторых растворов представлена на рис. 4.

Характерным представляется ход кривой $\alpha = f(g)$ для нефракционированного «исходного» образца в сравнении с фракционированными. При больших градиентах скорости кривая нефракционированного полимера имеет меньший наклон. Очевидно, в этом случае сказывается наличие смеси низкомолекулярных фракций, дающих двойное лучепреломление, ось которого ориентирована под углом, близким к 45°.

Угол ориентации для данного образца уменьшается с ростом концентрации раствора. Это уменьшение укладывается в следующую эмпирическую схему: в растворах одного и того же полимера определенному значению угла α соответствует одно и то же значение величины $g\eta_0\sqrt{\eta_r}$ независимо от концентрации. Иллюстрацией служит табл. 2, в которой использованы значения η_r, полученные при $g = 15\,000$ сек$^{-1}$.

Согласно теориям Бедера [7], Петерлина и Стюарта [8] и Куна [9], угол ориентации α связан с градиентом скорости g соотношением

$$\operatorname{tg} 2\alpha = C \cdot \frac{kT}{g \cdot \eta \cdot W}, \qquad (3)$$

где η — вязкость разбавленного раствора, W — коэффициент вращательного трения частицы, C — постоянная, зависящая от характера принимаемой молекулярной модели.

Для эллипсоидальных жестких частиц:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{6\,kT}{g \cdot \eta \cdot W}. \tag{4}$$

Однако, как показывает опыт [3], [4], формула (4) не оправдывается в широкой области градиентов и должна быть заменена выражением

$$\operatorname{tg} 2\alpha - \operatorname{tg} 2\alpha_0 = \frac{6\,kT}{g \cdot \eta \cdot W}, \tag{5}$$

где α_0— эмпирическая константа.

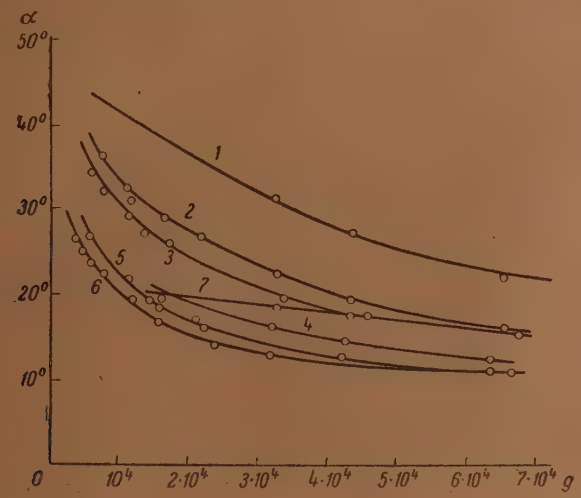


Рис. 4. Зависимость угла гашения α от градиента скорости g в растворах фракционированных образцов Na-дивинилового полимера

III фракция: 1 — $C_v = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$.
II фракция: 2 — $C_v = 1{,}125 \cdot 10^{-2}$; 3 — $C_v = 4{,}5 \cdot 10^{-2}$
I фракция: 4 — $C_v = 0{,}75 \cdot 10^{-2}$; 5 — $C_v = 1{,}125 \cdot 10^{-2}$; 6 — $C_v = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$
Исходный: 7 — $C_v = 0{,}94 \cdot 10^{-2}$

Пользуясь данными табл. 2 и уравнением (5), можно вычислить W (при этом, очевидно, $\eta = \eta_0 \sqrt{\eta_r}$). Полученные значения приведены в седьмом столбце табл. 1. Мы видим, что величина W возрастает с ростом молекулярного веса, причем быстрее последнего.

Вопрос о динамооптических свойствах растворов полимеров различного молекулярного веса теоретически был рассмотрен Куном [9], а также Германсом [15], представлявшими молекулу в виде неправильно свернутой, однако вполне обтекаемой растворителем нити.

Согласно выводам этих авторов, динамооптическая константа в полимергомологическом ряду должна возрастать пропорционально вискозиметрическому молекулярному весу.

Этот результат подтверждается нашими данными, приведенными выше (см. табл. 1). К такому же результату приводит и экспериментальное изучение двойного лучепреломления в растворах полиизобутиленов различного молекулярного веса [3].

Таким образом, величина двойного лучепреломления с ростом молекулярного веса изменяется у разветвленных полимеров так же, как и у линейных.

Таблица 2

Угол ориентации α для растворов полибутадиенов в бензине при различных значениях гидродинамической силы

Угол ориентации α°	$g \cdot \eta_0 / \eta_r$					
	Фракция μ = 21 800	Фракция μ = 40 700		Фракция μ = 61 400		
	$C_v = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$C_v = 1{,}125 \cdot 10^{-3}$	$C_v = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$C_v = 0{,}75 \cdot 10^{-3}$	$C_v = 1{,}125 \cdot 10^{-3}$	$C_v = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$
34	316	156	131			
32	410	190	158			
30	496	240	216			
28	613	306	270			
26	731	381	343		132	103
24	870	458	432		203	144
22	1065	541	541		217	198
20		672	655	244	270	270
18		838	842	350	335	350
16		1094	1145	470	456	458
14				687	656	658
12					954	1080

Несколько иной результат получается при сопоставлении экспериментальных и теоретических данных по исследованию угла ориентации.

Согласно теории Куна, коэффициент трения W уравнений (4) и (5) должен возрастать пропорционально квадрату молекулярного веса полимера.

Линейные полимеры изобутилена [3] обнаруживают возрастание W значительно более быстрое, нежели пропорционально μ^2.

Напротив, как показывают данные табл. 1, для разветвленных молекул полимеров дивинила W растет медленнее, нежели μ^2.

Таким образом, определение угла ориентации является более чувствительным методом изучения разветвленности структуры полимерных цепей, чем измерение величины двойного лучепреломления.

Динамооптический и фотоэластический эффект в сополимерах дивинила и стирола

Совпадение знака динамооптического [10] и фотоэластического [11] эффектов в полистироле (оба отрицательны) и в поливиниле [2] (оба положительны) побудило нас предпринять параллельное их исследование в сополимерах этих веществ. Для этой цели были использованы специально изготовленные (И. И. Радченко) образцы — смешанные полимеры дивинила и стирола с различным содержанием последнего (табл. 3, столбцы 1—3).

Двойное лучепреломление Δn всех растворов в применяемом интервале градиентов скорости (до 25 000 сек$^{-1}$) линейно возрастает с ростом градиента, что и следовало ожидать, принимая во внимание не слишком большие молекулярные веса полимеров.

В величине и знаке эффекта выявилась зависимость от соотношения дивинила и стирола в сополимере. Прибавление первого ко второму или второго к первому уменьшает эффект по абсолютной величине и приводит к перемене знака при концентрациях компонентов, лежащих между концентрациями их в образцах 4 и 5.

Таблица 3

Сопоставление динамооптического и фотоэластического эффектов в сополимерах

№ образца	Растворитель	% стирола	Динамооптическая постоян. $x \cdot 10^8$	Фотоэластическ. коэффициент $\Delta\varepsilon \cdot 10^{10}$	Температура в °С
4	Тетралин	0	+ 8,89	+3,92	16
2	»	16—18	+ 6,23	+2,84	16
3	»	36—38	+ 3,20	+2,54	16
4*	Дихлорэтан	46—48	+ 0,46	+1,137	16
5*	»	66—68	— 0,762	≈0,0	16
6	Тетралин	76—78	— 3,48	—0,368	60
7	»	86—88	— 3,6	—0,830	60
8	»	100	—19,87	—1,40	60

* В тетралине не растворились.

Количественно двойное лучепреломление сополимеров в растворе рассчитывалось с помощью динамооптической постоянной X, которую мы определяем уравнением (2).

Найденные значения приведены в табл. 3, столбец 4.

Общий ход угла ориентации с градиентом скорости — обычен, причем для образцов 1—7 углы различаются сравнительно мало, для стирола же (при одних и тех же градиентах) они значительно меньше. Видимо, молекула полистирола значительно меньше разветвлена, чем молекула сополимера.

Измеренные нами фотоэластические коэффициенты $\Delta\varepsilon$ для тех же образцов приведены также в табл. 3, столбец 5. Сопоставление этих последних с динамооптическими константами показывает, что они совпадают везде по знаку.

Параллельность в ходе значений X и $\Delta\varepsilon$ заставляет думать, что эффект Максвелла и фотоэластический имеют общую физическую природу, а отсутствие пропорциональности в их ходе подтверждает, что фотоэластический эффект является составной частью эффекта Максвелла наряду с эффектом формы.

Как показывает теория [5, 8], раствор, содержащий коллоидные частицы удлиненной формы, показатель преломления которых n отличается от показателя преломления растворителя n_0, должны обнаружить при ламинарном течении двойное лучепреломление, даже если взвешенные частицы оптически изотропны.

Такое «двупреломление формы» всегда положительно независимо от знака $n - n_0$, и для малых концентраций, согласно Винеру, имеет выражение

$$\Delta n = \frac{\Omega (n^2 - n_0^2)^2}{2 n_0 (n^2 + n_0^2)}, \qquad (6)$$

где Ω — доля объема, занимаемая частицами в растворе.

Следовательно, график зависимости $\Delta n = f(n_0)$ должен выражаться параболической кривой, причем в случае наличия только эффекта формы суспендированных частиц минимум кривой должен касаться оси абсцисс при $n = n_0$. Поэтому исследованием в различных растворителях может быть более или менее достоверно решен вопрос как о наличии эффекта формы, так и о том, анизотропна или нет частица в потоке.

Для дивиниловых полимеров это исследование проведено на образце № 256. Результаты представлены графически на рис. 5, где по оси

ординат отложены динамооптические постоянные X, а по оси абсцисс показатель преломления растворителей.

Анализ этой кривой приводит к заключению, что динамооптический эффект в дивиниловых полимерах в основном является двупреломлением формы. Но наряду с этим последним эффект Максвелла обусловлен также оптической анизотропией растворенного вещества, которая, в свою очередь, видимо, в основном является фотоэластическим двупреломлением. Имеющий место разброс точек не может быть отнесен за счет ошибок наблюдений. Существенную роль здесь играет лиофильность полимера по отношению к данному растворителю, что влияет на величину эффекта Максвелла. Это, видимо, является причиной несимметрии кривой.

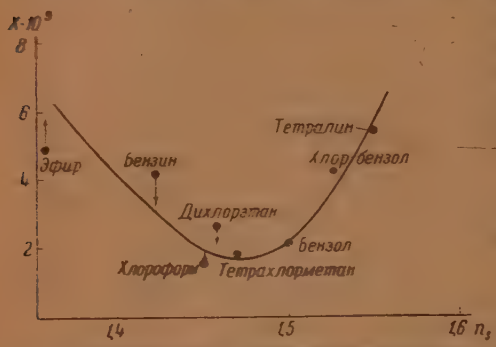


Рис. 5. Зависимость динамического двойного лучепреломления от показателя преломления растворителя. Дивиниловый полимер

Динамооптические свойства растворов полиметилметакрилата

Полиметилметакрилат, как обладающий чрезвычайно малым фотоэластическим коэффициентом [12], представляется нам подходящим объектом для исследования влияния растворителей на форму и поведение макромолекул в растворе. Образцы полимера были изготовлены нами из чистого препарата метилового эфира метакриловой кислоты фотополимеризацией при 75° С. Молекулярные веса определялись вискозиметрически по формуле Шульца—Динглингера. В основном исследования проведены на образце с молекулярным весом 450 000, а также отчасти на образцах с молекулярными весами 228 000 и 510 000.

Выбор растворителей определялся специальным подбором их по показателям преломления (см. табл. 4) и в то же время требовалась полная растворимость в них образца. Последнее обстоятельство вызвало немало затруднений, так как полиметилметакрилат отличается плохой растворимостью сравнительно с каучуками; наши образцы растворялись преимущественно в некоторых полярных растворителях, что, в свою очередь, внесло ряд осложнений в работе с ними в металлическом аппарате Кундта и вынудило нас перейти к конструкции прибора, изображенной на рис. 1.

Растворы полиметилметакрилата обладают в отношении их вязкости некоторыми особенностями сравнительно с исследованными нами ранее полимерами. Во-первых, при столь высоких молекулярных весах они имеют сравнительно низкую вязкость, а во-вторых, характер структурной вязкости заметно отличается в различных растворителях.

Все использованные нами растворители можно было бы разделить на две группы: те, в которых структурная вязкость выражена слабо (ацетон, этилацетат), и те, в которых она сравнительно велика и кривая вязкости имеет весьма резкий ход в области малых градиентов скорости (хлороформ, бромоформ и др.). Это можно видеть на приведенных кривых $\eta_r = f(g)$ на рис. 6. Вязкость растворов мы характеризовали предельными минимальными значениями, которые при одних и тех же концентрациях мало отличаются в различных растворителях (см. табл. 4, столбец 4).

Все исследованные нами растворы полиметилметакрилата показали положительный эффект Максвелла. В ходе зависимости величины двупреломления Δn от градиента скорости g наблюдается некоторое отличие по сравнению с исследованными ранее полимерами (см. выше).

Кривые $\Delta n = f(g)$ претерпевают некоторый изгиб вниз, т. е. пока-

Таблица 4

Зависимость динамооптической постоянной X от показателя преломления растворителей n_0

Растворитель	Показ. прел. n_0	Концентр. $C_v \cdot 10^2$	Относительн. вязкость η_r	Динамооптическ. постоян. $X \cdot 10^3$
Ацетон	1,359	0,085	1,3	34,6
	1,359	0,17	1,67	34,7
	1,359	0,34	2,3	30,3
	1,359	0,85	7,8	
Этилацетат	1,37	0,212	1,79	28,8
	1,37	0,425	2,8	28,9
	1,37	0,85	7,46	31,2
Хлороформ	1,447	0,425	3,6	16,2
	1,447	0,85	6,56	15,2
Дихлорэтан	1,47	0,85	5,62	9,8
	1,47	1,7	15,3	10,9
Бензол	1,501	0,93	6,23	5,54
	1,501	1,86	15,5	5,86
Хлорбензол	1,528	0,85	4,89	8,6
Бромоформ	1,589	0,425	3,14	15,8
	1,589	0,85	5,94	18,6
	1,589	1,7		19,0

зывают насыщение, причем начало и степень изгиба кривой в различных растворителях несколько различаются. Только что сказанное иллюстрирует рис. 7, где изображены зависимости $\Delta n = f(g)$ в этилацетате и хлороформе, но подобный же характер кривые имеют и в других растворителях.

Изменение угла ориентации частиц с градиентом скорости также изображено на рис. 7. Из приведенных кривых видно, что это изменение имеет место от 45 до 9—10° в одних растворителях и до 5—6° в других.

Хотя мы не изобразили на рис. 7 зависимость угла от концентрации, но следует указать, что она имеет существенное отличие по сравнению с полиизобутиленами и полибутадиенами: угол очень мало зависит от концентрации, т. е. кривые для различных концентраций близки друг к другу.

Замеченные изменения свойств растворов при работе с ними в аппарате Кундта были подтверждены специальным исследованием. Оказалось, что после воздействия на раствор больших градиентов (35—40 000 сек$^{-1}$) в течение уже небольшого промежутка времени он претерпевает необратимые изменения, сводящиеся к уменьшению величины двупреломления, угла ориентации и вязкости, причем при непродолжительных повторяемых воздействиях можно было обнаружить последовательное убывание вышеуказанных величин до некоторых их значений.

На рис. 8 изображены результаты после шестикратного воздействия на один и тот же раствор с промежутками от 15 до 30 мин. По этим данным с несомненностью можно заключить об уменьшении размеров частиц в растворе.

Изображенная на рис. 9 зависимость $\frac{\Delta n}{g} = f(c)$ в ацетоне (C_v — объемная концентрация) выявляет значительно меньшее возрастание эффекта двупреломления с концентрацией, чем это имело место на других исследованных нами до сих пор полимерах. Как видно из рис. 9, в некотором ин-

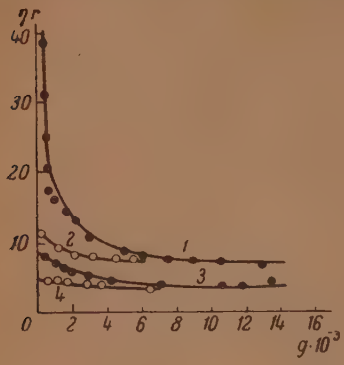


Рис. 6. Зависимость относительной вязкости η_r растворов метилметакрилата от градиента скорости g в хлороформе ($1 — C_v = 0{,}85\%$ и $3 — C_v = 0{,}425\%$) и в ацетоне ($2 — C_v = 0{,}85\%$ и 4: — $C_v = 0.51\%$). C_v — объемная концентрация

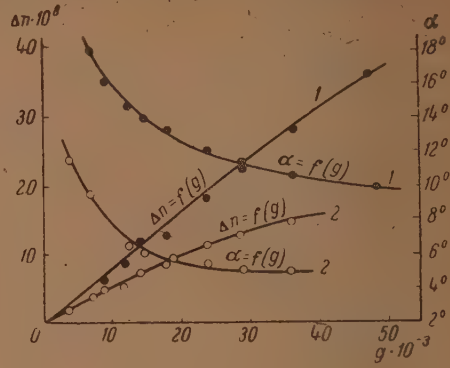


Рис. 7. Зависимость величины двойного преломления Δn и угла гашения α растворов метилметакрилата от градиента скорости g в этилацетате ($C_v = 0{,}425\%$, $\eta_r = 2{,}8$) и в хлороформе ($C_v = 0{,}425\%$, $\eta_r = 3{,}5$)

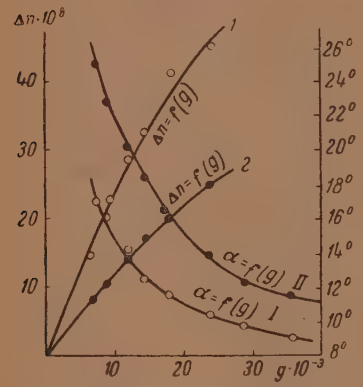


Рис. 8. Раствор метилметакрилата в ацетоне, $C_v = 0{,}68\%$. Кривые *1* и *I* соответствуют свежему раствору (0); *2* и *II* — соответствуют раствору после длительного его пользования в аппарате при больших градиентах

тервале концентраций (даже не весьма малых) участок кривой близок к прямой линии, т. е. указывает на отсутствие значительного влияния изменения

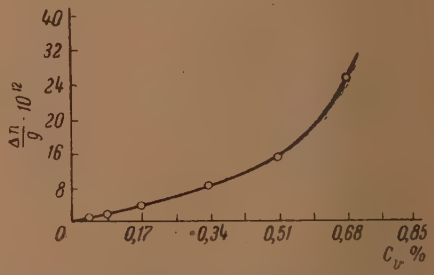


Рис. 9. Зависимость величины динамического двойного лучепреломления $\frac{\Delta n}{g}$ от концентрации C_v (в %) раствора метилметакрилата в ацетоне

вязкости растворов с концентрацией на величину двойного лучепреломления, и лишь только при больших концентрациях вязкость играет заметную роль. Последним обстоятельством определяется и вид динамооптической постоянной.

Опыт показал, что для растворов полиметилметакрилата она может определяться выражением

$$X = \frac{\Delta n}{g \cdot C_v \cdot \eta_0} \qquad (7)$$

(где η_0— вязкость растворителя) в значительно более широком интервале концентраций, чем это предполагается по уравнению (1). Рассчитанные значения X приведены в табл. 4, столбец 5.

Показатель преломления полиметилметакрилата равен 1,49. Специальным подбором растворителей (см. табл. 4) мы могли установить эмпирически зависимость динамооптической постоянной от квадрата показателя преломления растворителей. Изображенная на рис. 10 параболического вида кривая иллюстрирует результат.

Как из вида этой кривой, так и из степени приближения ее минимума к оси абсцисс возможно утверждать, что эффект Максвелла в растворах исследуемого полимера в значительной степени обусловлен двупреломлением формы.

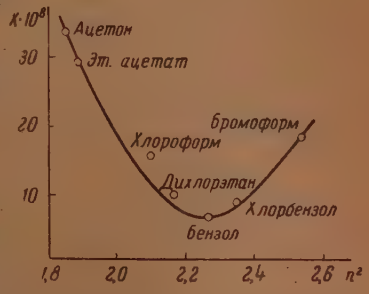


Рис. 10. Зависимость динамооптической постоянной X от показателя преломления растворителя n_0 — в растворах полиметилметакрилата

Фотоэластический эффект в растворе, видимо, очень мал, о чем мы судим по снижению кривой к оси абсцисс (он оказался положительным). Кажущиеся несколько преувеличенными значения динамооптической константы в ацетоне и этилацетате находят объяснение в том, что фактическая разность в показателях преломления в этих растворителях больше рассчитываемой, так как по нашим вискозиметрическим исследованиям в них частица является более «жесткой», т. е. менее насыщенной растворителем, чем в других случаях.

Как известно, молекула полимера метилового эфира метакриловой кислоты имеет линейное построение, при наличии сильно полярных групп, которые, видимо, образуют связи вторичного характера, приводя к сильной свернутости цепочки.

Из вискозиметрических и осмотических измерений Штаудингера, Шульца и Динглингера [13], [14] авторами сделано заключение, что правило Штаудингера к метилметакрилату не применимо. Напротив, для фракционированных образцов пригодно для вязкости степенное выражение Куна, выведенное им для рыхлого клубка в растворе. Проведенные ими параллельно измерения с осаждением привели авторов окончательно к заключению, что макромолекула полиметилметакрилата должна представлять собой более или менее клубковидное образование.

Результаты проведенных нами оптических и вискозиметрических измерений приводят к подобным же выводам. Из наших данных как о зависимости эффекта двупреломления, так и «лишенной структуры» макроскопической вязкости от концентрации, а также факта отсутствия заметного фотоэластического эффекта мы склонны заключить, что макромолекула полиметилметакрилата в растворе имеет структуру довольно «жесткого» и мало растяжимого клубка; возможно, это образование имеет характер мицеллы. В последнем обстоятельстве убеждает факт изменения свойств частиц в растворе в результате механического воздействия.

На значительную «жесткость» частицы указывает также тот факт, что кривая $\Delta n = f(g)$ имеет вогнутость, направленную вниз [9].

Ленинградский
государственный университет
Ленинград

Поступила
23. VI. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Цветков и А. Петрова, Ж. Т. Ф., **12**, в. 8, 423, 1942.
2. В. Цветков и А. Петрова, Ж. Т. Ф., **14**, в. 6, 289, 1944; Rubber chem. Technol., **19**, 360, 1946.
3. В. Цветков и Э. Фрисман, ЖЭТФ, **15**, в. 6, 276, 1945; Acta Physicochim. URSS, **20** (1), 61, 1945.
4. В. Цветков и Э. Фрисман, ЖЭТФ, **15**, в. 7, 351, 1945; Acta Physicochim. URSS, **20**(3), 363, 1945.
5. Wiener, Phys. Z., **5**, 332, 1904.
6. V. Zvetkova. E. Frisman, Acta Physicochim. URSS, **21**(6), 978, 1946.
7. Boeder, Z. f. Phys., **75**, 258, 1932.
8. Peterlin u. Stuart, Z. f. Phys., **112**, 1, 1939.
9. W. Kuhn u. H. Kuhn, Helvetica Chim. Acta, **26**, 1934, 1943.
10. Signer, Z. phys. Chem., (A), **150**, 257, 1930; **165**, 161, 1933; Trans. Farad. Soc., **32**, 296, 1936.
11. H. Müller, Koll. Z., 95, 138, 1941.
12. Robinson, Ruggy, Slanz, J. appl. Phys., **15** (4), 1944.
13. Schulz u. Blaschke, J. f. prakt. Chem., B, **158**, 130, 1941.
14. Schulz u. Dinglinger, J. f. prakt. Chem., B, **158**, 136, 1941.
15. J. J. Hermans, Physica, **10**, 777, 1943; Koll. Z., **106**, 22, 1944.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Н. Н. Захаваева

Данная работа поставлена с целью выяснения влияния температуры на ход реакции в разряде. Для упрощения условий опыта и уничтожения влияния частоты разряда, сильно сказывающейся на химическом процессе, применялся коронный разряд постоянного тока. Реакция разложения аммиака была выбрана из-за некоторых ее преимуществ. Эта реакция быстро протекает и скорость ее легко определяется по изменению давления.

Прибор и метод

Основная часть прибора (рис. 1) — разрядная цилиндрическая трубка *A*, соединенная непосредственно с манометром *M* и через тройной край с форвакуумным насосом и с газгольдером, содержащим аммиак. Газ через сушилки с твердой щелочью и натронной известью поступал в разрядную трубку, из которой предварительно выкачивался воздух. Стеклянная разрядная трубка цилиндрической формы длиной в 20 см и диаметром в 3 см помещалась вертикально. Трубка сверху закрывалась пришлифованной пробкой, которая имела форму, указанную на рис. 1. В отросток *C* со впаянным платиновым крючочком наливалась ртуть, в которую погружалась проволока. Ток подводился к тонкой вольфрамовой проволоке ($d = 0{,}02$ мм), надетой на крючочек и натянутой при помощи стеклянного груза по оси цилиндра. Эта проволока служила одним из электродов. Вторым электродом была спиральная вольфрамовая проволока ($D = 0{,}2$ мм), помещенная внутри трубки и расположенная по стенкам ее. Проволока соединялась с внешней электрической цепью при помощи платинового вывода.

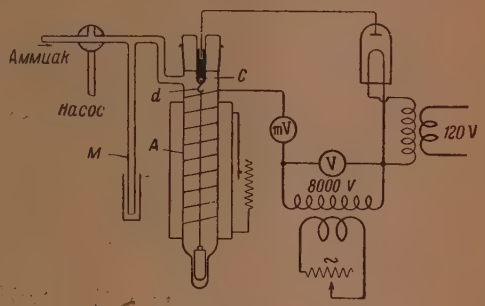


Рис. 1

С целью избежания колебаний вертикальной внутренней проволочки и лучшего ее центрирования груз, укрепленный на проволочке, плотно входил в суженную нижнюю часть разрядной трубки.

В начале каждого опыта прибор откачивался насосом, затем наполнялся аммиаком и вновь откачивался. Таким образом, производилась многократная промывка прибора.

Трубка наполнялась чистым аммиаком до давления 64 мм, затем закрывался кран, соединяющий трубку и манометр со всей остальной частью прибора.

Разрядная трубка помещалась вертикально таким образом, что можно было на нее надевать электрическую печь для нагревания, а также удобно было погружать трубку в сосуд с охлаждающей смесью.

Газ в трубке нагревался или охлаждался до нужной температуры. Температура в течение опыта поддерживалась постоянной. Ток в течение опыта также поддерживался постоянным (равным 8 mA). Напряжение незначительно изменялось к концу опыта с изменением давления в ходе реакции.

Работа велась с постоянным током, получаемым от трансформатора на 8000 V через кенотрон. Напряжение в трубке, измеряемое электростатическим вольтметром, изменялось при помощи реостата, включенного в первичную цепь трансформатора.

При низких напряжениях, наложенных на трубку, свечения не замечалось, ток нарастал очень медленно. Повышая напряжение, можно было достичь такого критического его значения, при котором происходил пробой газа и ток возрастал скачком.

Полярность электродов сильно сказывалась на величине тока; в том случае, когда внутренняя проволока имела положительный заряд, ток получался наибольшим.

Диаметр внутренней проволоки брался наименьшим возможным для опыта (0,02 мм) также с целью получения наибольшего тока и облегчения пробоя газа.

Результаты

1. На основании опытов можно было установить, что изменение давления со временем подчиняется закону:

$$\frac{dP}{dt} = -K_1(P_0 - P_t), \tag{1}$$

здесь P_0 — начальное давление, P_t — давление в произвольный момент времени, K_1 — константа скорости реакции. Интегрируя это уравнение, получим

$$P_t = P_0(1 - e^{-K_1 t}).$$

Отсюда

$$\ln \frac{P_0}{P_0 - P_t} = K_1 t. \tag{2}$$

Уравнение (2) есть уравнение прямой линии, наклон которой зависит от K. Рис. 2 иллюстрирует выполняемость уравнения (2). Прямые относятся к разным температурам. Чем выше температура, тем меньше наклон прямых. Однако это имеет место лишь в пределах температур от 20 до 160°. Ниже 20° С имеет место обратный ход зависимости. На рис. 3 показано изменение величины K от температуры.

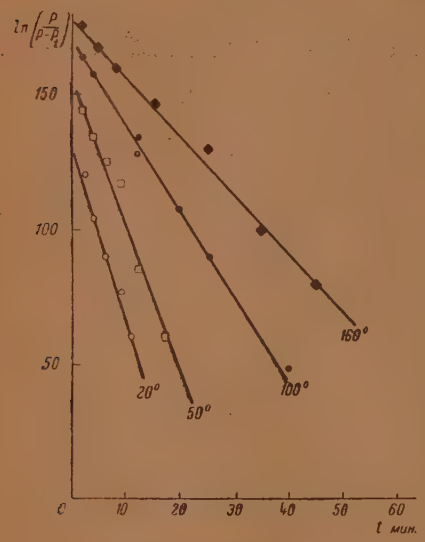


Рис. 2

Газ, находящийся в трубке, разлагался не полностью, а приблизительно на 86—96%, в зависимости от температуры (рис. 4). Время, в течение которого происходило разложение одного и того же числа процентов исходного вещества, различно для различных температур. Наименьшее значение этого времени было найдено для температур 10—20° С; при этой температуре реакция разложения идет наиболее быстро.

Изменение температуры влияет на скорость наступления равновесия (рис. 5). При понижении температу-

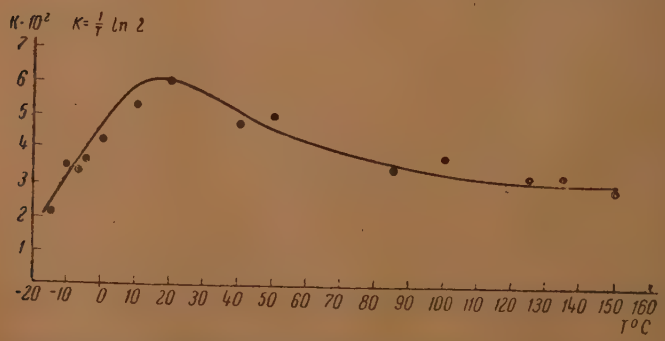


Рис. 3. Зависимость константы скорости от температуры для 50% разложения

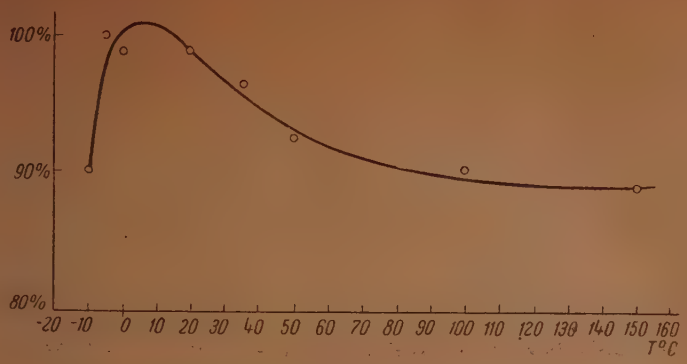


Рис. 4. Зависимость разложения аммиака в процентах от температуры

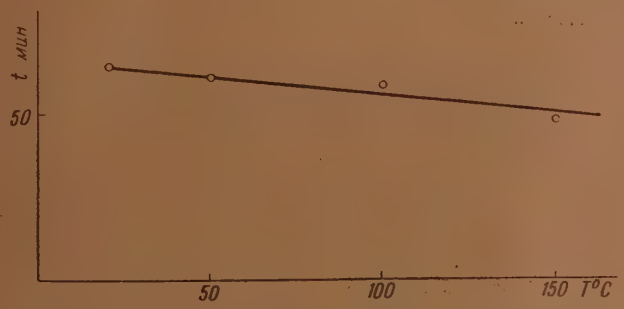


Рис. 5. Зависимость времени наступления равновесия от температуры

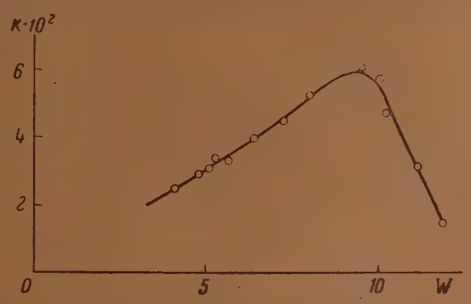


Рис. 6. Зависимость K от мощности разряда

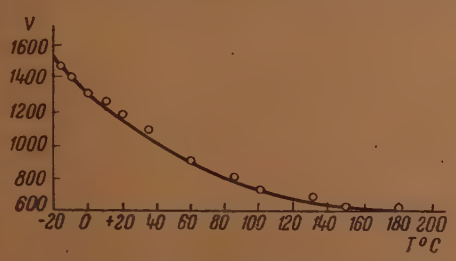


Рис. 7. Зависимость критического потенциала от температуры

ры от 10° С и приближении к температуре сжижения аммиака (—33,4°С) константа скорости уменьшается.

Электрические условия опыта резко влияют на ход реакции. Константа скорости реакции существенно зависит от мощности электрического разряда при заданной температуре. Эта константа сначала увеличивается, доходя до максимума при 9,5 W, затем падает (рис. 6).

Температурные условия опыта существенно сказываются на электрическом разряде, так как потенциал зажигания короны (критический потенциал) зависит от температуры (рис. 7). Таким образом, повышение температуры опыта действует на реакцию не только непосредственно, но и тем, что изменяет электрические условия опыта, способствуя ионизации.

Приношу глубокую благодарность А. С. Предводителеву за руководство данной работой.

Московский государственный
университет им. Ломоносова
Институт физики,
Москва

Поступила
26. VI. 1948

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

М. Г. Гоникберг и Г. С. Повх

Теория абсолютных скоростей реакций [1] приводит к следующей зависимости константы скорости реакции от давления:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v^{\ddagger}}{RT}. \qquad (1)$$

Здесь K — константа скорости реакции; $\Delta v^{\ddagger} = v^{\ddagger} - \Sigma v_{н}$, где $\Sigma v_{н}$ — сумма молярных объемов исходных реагирующих веществ, $v^{\ddagger}$ — молярный объем активированного комплекса.

При бимолекулярных реакциях типа

$$A + B \rightleftarrows AB,$$

характеризующихся протеканием обратной реакции (разложения AB) по мономолекулярному закону, объем активированного комплекса должен быть весьма близок к объему продукта реакции AB. Это, в частности, подтверждается незначительным влиянием давления на скорость мономолекулярных реакций.

В таком случае при расчетах зависимости константы скорости написанной выше реакции от давления можно было бы приравнять $\Delta v^{\ddagger}$ разности молярных объемов продукта реакции $v_{к}$ и исходных веществ, т. е. величине $\Delta v = v_{к} - \Sigma v_{н}$. Следовательно, на основании данных об объемах продуктов реакции и исходных веществ оказалось бы возможным не только предсказать общую тенденцию изменения скорости реакции с давлением, но и с достаточно хорошим приближением вычислить величину этого изменения.

Ранее подобного рода расчет был проведен для реакции присоединения иодистого этила к пиридину в ацетоновом растворе [2]; кинетика этой реакции под давлением была исследована Гибсоном, Фаусеттом и Перрином [3], данные об уменьшении объема при реакции (Δv) приведены в работе Перрина [4]. Результаты расчета оказались неудовлетворительными с точки зрения возможности вычисления изменения константы скорости этой реакции с давлением. Рассчитанное из кинетических данных по формуле (1) значение $\Delta v^{\ddagger}$ при 30° и 1 атм (—20,0 см³) было в 2,7 раза меньше Δv (—54,3 см²). Следовательно, подстановка в формулу (1) величин Δv вместо $\Delta v^{\ddagger}$ приводила к ошибке в величине константы скорости при 3000 атм почти в 30 раз *.

Это обстоятельство заставило Стерна и Эйринга [2] предложить другой приближенный метод вычисления $\Delta v^{\ddagger}$, при котором делается предположение, что изменение объема при образовании активированного ком-

* При 3000 атм $\Delta v^{\ddagger} = -12{,}7$ см³; в интервале 1 — 3000 атм $\Delta v^{\ddagger} = -16{,}3$ см³.

плекса пропорционально происходящему при этом изменению общей длины молекул реагирующих веществ Σl, причем минимальное расстояние между двумя несвязанными атомами принимается во всех случаях равным 1,0 Å. Не говоря уже о явной произвольности сделанных допущений, следует отметить, что по этому методу не представляется возможным производить расчеты при повышенных давлениях, так как неизвестно изменение с давлением величины Σl и минимального расстояния между двумя несвязанными атомами. Если же считать эти величины постоянными, то оказывается, что в соответствии с формулой Стерна и Эйринга [2]

$$\Delta v^{\ddagger} = -\frac{\Sigma v_{н}}{\Sigma l},$$

должна наблюдаться пропорциональность между $\Delta v^{\ddagger}$ и $\Sigma v_{н}$, что уже находится в явном противоречии с опытом. Так, например, в реакции пиридина с иодистым этилом $\Delta v^{\ddagger}$ уменьшается в 2,5 раза при повышении давления с атмосферного до 5000 атм, в то время как объем реагирующих веществ при этом уменьшается не более чем на 20%.

Таким образом, расчеты $\Delta v^{\ddagger}$ для бимолекулярных реакций по предложенному Стерном и Эйрингом приближенному методу не могут заслуживать доверия.

Райстрик, Сапиро и Ньюитт [5] исследовали кинетику бимолекулярной реакции димеризации циклопентадиена при давлениях до 5000 атм (в отсутствие постороннего растворителя). Произведенное по данным названных авторов графическое дифференцирование изотермы «ln K, P» при 40° С привело к значению $\Delta v^{\ddagger} = -34$ см³ при $P = 1$ атм. Эта величина оказалась весьма близкой к значению Δv для данной реакции при тех же условиях (v мономера $= 84{,}55$ см³, v димера $= 135{,}9$ см³ [6]; отсюда $\Delta v = -33{,}2$ см³). Таким образом, в случае димеризации циклопентадиена подстановка в формулу (1) величин Δv вместо $\Delta v^{\ddagger}$ представляется вполне допустимой*.

Это обстоятельство заставило нас снова обратиться к рассмотрению реакции пиридина с иодистым этилом в ацетоновом растворе для выяснения причин полученного Перрином и сотрудниками [3, 4] весьма значительного расхождения между величинами Δv и $\Delta v^{\ddagger}$.

Данные о кинетике этой реакции в различных растворителях [3] свидетельствуют о весьма значительном влиянии растворителя на абсолютную величину константы скорости; однако изменение константы скорости с давлением очень мало зависит от растворителя.

Это может быть проиллюстрировано данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Константы скорости реакции пиридина с иодистым этилом при 60° [3]

Растворитель	$K_{1\ атм}$	$K_{3000\ атм}$	$\frac{K_{3000\ атм}}{K_{1\ атм}}$
Гексан	$4{,}75 \cdot 10^{-5}$	$3{,}71 \cdot 10^{-4}$	7,8
Ацетон	$7{,}61 \cdot 10^{-3}$	$5{,}99 \cdot 10^{-2}$	7,9

Примечание. K выражено в [мин.]$^{-1}$ [л/моль].

* Этому вопросу посвящено отдельное исследование, выполненное Гоникбергом и Верещагиным.

Сопоставление табл. 1 с формулой (1) приводит к заключению, что величины $\Delta v^{\ddagger}$ в гексане и ацетоне весьма близки. Между тем в ацетоновом растворе образуются сольватированные ионы продукта реакции; в гексане же продукт реакции — иодистый N-этилпиридиний — нерастворим. Отсюда можно сделать вывод, что сольватация в рассматриваемом случае не оказывает заметного влияния на величину $\Delta v^{\ddagger}$. Следовательно, в качестве объема активированного комплекса мы можем оперировать с весьма близким к нему по величине объемом чистого жидкого иодистого N-этилпиридиния. Если температура реакции выше температуры плавления этого продукта, то очевидно, что плотность расплава должна быть экстраполирована в область переохлажденной жидкости.

Совершенно ясно, что уменьшение объема при реакции в растворе, сопровождающейся сольватацией продукта реакции, может значительно превышать истинное уменьшение объема в результате самой реакции.

В самом деле, пусть в объеме V раствора содержится n_1 молей растворителя и n_2 молей растворенного вещества. Если бы сольватация не имела места, то, при условии близости значений молярных и парциальных молярных объемов, можно было бы написать:

$$V \cong n_1 v_1 + n_2 v_2, \tag{2}$$

где v_1 и v_2 — молярные объемы растворителя и растворенного вещества, взятых в виде чистых жидкостей при тех же условиях.

Пусть при сольватации растворенного вещества вокруг каждой его молекулы создается сольватная оболочка из x молекул растворителя. Легко показать, что в этом случае

$$V \cong n_1 v_1 + n_2 ([v_2] - x v_1), \tag{3}$$

где $[v_2]$ — молярный объем сольватированного растворенного вещества.

Следует ожидать, что в сольватной оболочке молекулы растворителя расположены более плотно, чем в чистой жидкости, т. е.

$$[v_2] - x v_1 < v_2. \tag{4}$$

Таким образом, определяя кажущийся парциальный молярный объем [7] растворенного вещества, мы в случае его сольватации должны получить заниженные значения v_2 против истинных, а следовательно, завышенные отрицательные значения Δv.

Этим и могло объясняться столь значительное (в 2,7 раза) расхождение между величинами $\Delta v^{\ddagger}$ и Δv в работе Перрина [4].

Проведенные нами опыты подтвердили это предположение.

Иодистый N-этилпиридиний был получен нагреванием пиридина с иодистым этилом в ацетоне при 50° в течение 2 часов.

Дважды перекристаллизованный (из ацетона и спирта) и высушенный над P_2O_5 продукт плавился при 90°.

Кажущийся парциальный молярный объем продукта, растворенного в ацетоне, при 20° составил 115—117 см³ (при концентрациях 0,07—0,21 молей/л). Соответствующие величины для иодистого этила и пиридина в ацетоне (в концентрациях 0,25 моль/л) оказались близкими к молярным объемам чистых жидкостей и равными соответственно 82 и 76 см³. Рассчитанные по этим данным значения Δv (от —41 до —43 см³) хотя несколько и отличались от найденных Перрином при 30° (—54,3 см³), но все же более чем вдвое превышали значение $\Delta v^{\ddagger}$, рассчитанное по кинетическим данным (—20 см³ при 30°).

Затем нами были произведены определения молярного объема продукта реакции, взятого в виде чистой жидкости.

Результаты определений удельного веса расплавленного иодистого N-этилпиридиния приведены в табл. 2. Они могут быть с достаточно удовлетворительным приближением выражены линейной зависимостью:

$$d_t^4 = 1{,}5571 + 0{,}000782\,(151{,}5 - t), \qquad (5)$$

где t — температура в °С.

Таблица 2

Удельный вес иодистого N-этилпиридиния

Температура °С	d^4_t опытн.	d^4_t по форм. (5)	Отклонение вычисл. от опытн.
92	1,6037	1,6036	—0,0001
112,5	1,5867	1,5876	+0,0009
130	1,5763	1,5739	—0,0024
151,5	1,5571	1,5571	0,0000

Из данных табл. 2 следует, что молярный объем жидкого иодистого N-этилпиридиния при температуре плавления равен 146, 6 см³.

В табл. 3 приведены результаты расчета Δv и $\Delta v^{\ddagger}$ при 30° и $P = 1$ атм. Молярный объем $C_7H_{10}NJ$ найден экстраполяцией удельного веса по формуле (5), парциальные молярные объемы пиридина и иодистого этила приняты равными молярным объемам чистых жидкостей [8]. Значение $\Delta v^{\ddagger}$ вычислено Стерном и Эйрингом [2] из кинетических данных [3] по формуле (1).

Таблица 3

Объемы реагентов, продукта реакции и активированного комплекса в реакции пиридина с иодистым этилом при 30°С и $P = 1$ атм (в см³/моль)

$\overset{v}{C_5H_5N}$	$\overset{v}{C_2H_5J}$	$\overset{v}{C_7H_{10}NJ}$	Δv	$\Delta v^{\ddagger}$	$\overset{\ddagger}{v}$
81,2	81,5	142,2	—20,5	—20	142,7

Приведенные в табл. 3 результаты расчета свидетельствуют о том, что в реакции пиридина с иодистым этилом в столь различных по своим свойствам растворителях, как ацетон и гексан, молярный объем активированного комплекса весьма близок к молярному объему продукта реакции, взятого в виде чистой жидкости.

Представляет интерес установить, в какой мере это положение является общим и справедливым для других реакций подобного типа.

Экспериментальные данные о кинетике других реакций в различных растворителях под давлением весьма немногочисленны. Тем не менее, они позволяют сделать заключение, что в разных растворителях изменение константы скорости бимолекулярных реакций с давлением не обнаруживает резких различий. Так, например, реакция образования уксусноэтилового эфира из уксусного ангидрида и этилового спирта под давлением была изучена в следующих растворителях: этиловом спирте, гексане, толуоле, ацетоне и норм. амиловом эфире [9]. Значения $\Delta v^{\ddagger}$ для этой реакции в указанных растворителях колеблются в сравнительно небольших пределах (от —10 до—15 см³/моль в интервале давлений 1—3000 атм). Наблюдаемые колебания значений $\Delta v^{\ddagger}$ могут быть обусловлены различием

парциальных молярных объемов компонентов, не говоря уже о возможном тормозящем реакцию влиянии аномально высокой вязкости под давлением [10] в случае реакции в норм. амиловом эфире, для которой Δv^{+} имеет минимальное отрицательное значение (—10 см³/моль).

Все изложенное делает достаточно обоснованным предположение, что для приближенного вычисления скорости бимолекулярных реакций присоединения в растворе под давлением достаточно располагать данными о скорости этих реакций при атмосферном давлении и о молярных объемах исходных веществ и продуктов реакции, взятых в виде чистых жидкостей, при соответствующих температурах и давлениях.

Таким образом, исходя из физически ясного понятия о близости молярных объемов активированного комплекса в бимолекулярной реакции присоединения и продукта реакции, можно отказаться от приближенного метода Стерна и Эйринга, основанного на произвольных предпосылках.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
25. VI. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **31**, 875, 1935.
2. A. E. Stearn, H. Eyring, Chem. Rev., **29**, 509, 1941; С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Гос изд. иностр. лит., 1948.
3. R. O. Gibson, E. W. Fawcett, M. W. Perrin, Proc. Roy. Soc., **150**, 223, 1935.
4. M. W. Perrin, Trans. Farad. Soc., **34**, 144, 1938.
5. B. Raistrick, R. H. Sapiro, D. M. Newitt, J. Chem. Soc., 1761, 1939.
6. P. J. Wilson, J. H. Wells, Chem. Rev., **34**, 1, 1944.
7. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.
8. Справочник Т. Э., т. V.
9. E. G. Williams, M. W. Perrin, R. O. Gibson, Proc. Roy. Soc., **154**, 684, 1936.
10. П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ, 1935.

АКТИВНЫЕ АНСАМБЛИ ПЛАТИНЫ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ И ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская

Платина—один из наиболее универсальных катализаторов. Экспериментальный материал по изучению каталитического действия платины — окислительного, восстановительного, гидро- и дегидрогенизационного — чрезвычайно обширен. Но несмотря на большое число работ, центральный вопрос о природе каталитически активных центров или ансамблей платины до настоящего времени остается открытым.

Настоящая работа посвящена исследованию методом теории активных ансамблей природы активных центров платины и выяснению зависимости строения этих центров от характера каталитического процесса и природы носителя.

Исследованы пять типов каталитических процессов: разложение перекиси водорода, катализ гремучего газа, гидрирование этиленовой связи (малеиновая кислота), ароматической связи (фенол) и нитрогруппы (паранитрофенол и пикриновая кислота). Платиновый катализатор брался в адсорбированном виде — на носителе, как это требуется методом «флюктуационного анализа». В качестве носителей использовались сахарный уголь, косточковый уголь и алюмогель.

Теория активных ансамблей дает экспериментальный способ исследования структуры активных центров методом «флюктуационного анализа», который одновременно пригоден и для изучения тонкой мозаичной структуры носителей.

Экспериментальная сторона «флюктуационного анализа» состоит в том, что каталитически активное вещество наносится на мелкодисперсный носитель и затем определяется ход удельной активности при возрастающей концентрации активного вещества на носителе, начиная с весьма слабых заполнений α. При каждом заполнении носителя активным веществом на его поверхности в пределах миграционных ячеек с площадью в p атомных площадей существуют ансамбли всех сортов, но каждому заполнению отвечает максимальное число ансамблей некоторого определенного состава. Путем исследования характера зависимости удельной активности катализатора a от степени заполнения им поверхности носителя α оказывается возможным определить число атомов в активном ансамбле n, т. е. раскрыть природу активного центра. Если активны ансамбли только одного сорта, то экспериментальная кривая „удельная активность—степень заполнения“ имеет один резкий максимум. Если активны несколько сортов ансамблей, то на кривой удельной активности обнаруживаются либо один расширенный максимум, либо несколько максимумов, отвечающих различным активным ансамблям. В том случае, если активным является простейший ансамбль, состоящий из одного атома, т. е. единичный атом катализатора, кривая удельной активности не обнаруживает максимума, но поднимается к началу координат, достигая своего максимального значения при $\alpha = 0$.

Таким образом, общий вид кривой удельной активности для данного каталитического процесса позволяет сразу заключить, является ли каталитически активным единичный атом катализатора или полиатомный ансамбль.

Число атомов в активном ансамбле может быть определено из уравнения теории активных ансамблей:

$$n = 1 + p\alpha_{max}, \tag{1}$$

где α_{max} — степень заполнения, отвечающая максимуму удельной активности. Это уравнение предполагает знание величины p — размера миграционной ячейки носителя. Данная величина может быть вычислена из двух значений удельной активности a_1 и a_2 при двух степенях заполнения α_1 и α_2 по уравнению, которое дает теория ансамблей для p:

$$p = \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{\alpha_{max} \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2,3}}. \tag{2}$$

В тех случаях, когда отчетливо проявляется максимум общей активности катализатора A, число атомов в активном ансамбле может быть определено также на основании кривых общей активности из уравнения:

$$n = p \cdot \alpha'_{max}, \tag{3}$$

где α'_{max} отвечает максимуму общей активности.

Согласно теории активных ансамблей выражение для удельной активности катализатора имеет следующий вид:

$$a = r_n \frac{S}{\Delta} \frac{p^n \alpha^{n-1} e^{-p\alpha}}{n!}, \tag{4}$$

где r_n — активность отдельного активного ансамбля, Δ — площадь миграционной ячейки в см^2, а p — в числе атомных площадей, S — удельная поверхность носителя. Разделив удельную активность на α^{n-1} и прологарифмировав полученное выражение, получим уравнение прямой относительно α:

$$\lg \frac{a}{\alpha^{n-1}} = \lg a_0 - \frac{p}{2,3} \cdot \alpha. \tag{5}$$

Следовательно, в случае правильно подобранного n должна получиться линейная зависимость $\lg \frac{a}{\alpha^{n-1}}$ от α, причем тангенс угла наклона будет сразу давать величину $\frac{p}{2,3}$. Уравнение (5) дает простейший способ нахождения величин n и p из экспериментальной кривой активности a, как функции заполнения α.

Экспериментальная часть

Величина каталитической активности определялась по скорости выделения или поглощения газа (водорода, кислорода, гремучего газа).

Все процессы исследовались нами в шюттель-аппарате. Опыты велись в одних и тех же условиях — в водной среде при температуре 25°С.

Для всех изученных процессов характер полученных кривых общей и удельной активностей, как функций заполнения поверхности носителя платиной, стоит в согласии с теорией активных ансамблей * (см. рис. 1, 2 3, 5, 6, 7, 8, 10, 11).

Форма кривых для всех изученных реакций говорит о наличии двух типов активных структур платины: в области слабых заполнений — это единичные и двойные ансамбли, в области бо́льших заполнений — 5—6-атомные ансамбли платины.

* Не считая возможным приводить все полученные графики общей и удельной активности, мы ограничимся лишь некоторыми.

При этом было установлено, что природа каталитически активных центров отчетливо зависит от характера катализируемого процесса.

Разложение перекиси водорода

Первой изученной реакцией был распад перекиси водорода. В качестве носителей использовались сахарный уголь с удельной поверхностью ~100 м² и алюмогель с удельной поверхностью ~250 м².

Серия проведенных опытов охватывает довольно значительный интервал концентраций катализатора. В случае сахарного угля степени его заполнения платиной колебались от $\alpha = 0{,}006$ до $\alpha = 0{,}12$; в случае алюмогеля — от $\alpha = 0{,}0005$ до $\alpha = 0{,}05$ *.

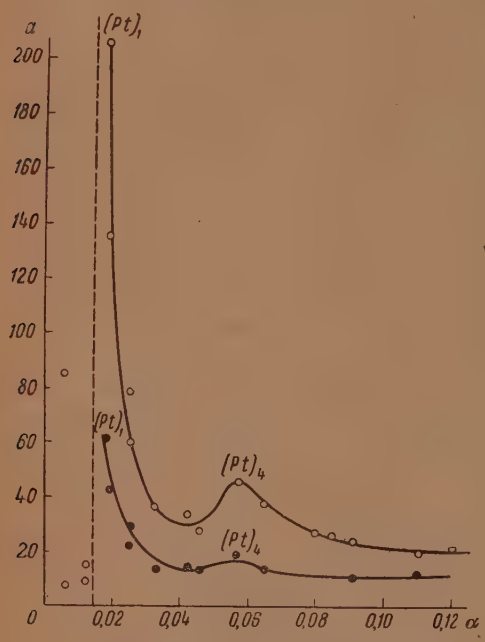


Рис. 1. Разложение перекиси водорода. Pt на сахарном угле. (Случай обратимой адсорбции). $S = 100$ м²; $p = 64$. ● — повторные опыты на том же катализаторе

Существенно отметить, что при любых разведениях катализатора наблюдается одинаковый кинетический порядок реакции распада перекиси водорода, близкий к первому. Тот факт, что кинетика реакции сохраняется в большом диапазоне концентраций катализатора, говорит в пользу того, что при любых разведениях слоя платины функционируют одни и те же активные центры. Раскрыть природу этих центров позволяет анализ кривых удельной и общей активности платины** (рис. 1, 2 и 3).

Ниспадающий вид кривых удельной активности сразу же указывает на то, что в обоих случаях (уголь, алюмогель) каталитически активными оказываются единичные атомы платины— $[Pt]_I$. Таким образом, первичная каталазно активная структура платины характеризуется $n_I = 1$***.

Обнаруживающиеся, кроме того, вторичные максимумы активности указывают на существование некоторых более сложных ансамблей платины. Величину этих вторичных ансамблей n_{II} можно определить из уравнений (1) и (3), предварительно вычислив величину p графическим методом из тангенса угла наклона прямой, которая выражает зависимость логарифма удельной активности единичных атомов $\lg a$ от степени заполнения α:

$$\lg a = \lg a_0 - \frac{p}{2{,}3} \cdot \alpha.$$

* Значению $\alpha = 1$ отвечает 0,066 г Pt на 0,2 г сахарного угля и 0,165 г Pt на 0,2 г алюмогеля.

** Общая активность катализатора характеризовалась количеством кубических сантиметров кислорода, выделившегося в начале реакции в среднем за одну минуту. Удельная активность катализатора во всех случаях получалась делением общей активности на степень заполнения.

*** Каталитическая активность единичного атома металла (не иона!) установлена нами впервые.

Тогда $n_{II} = p \cdot \alpha_{max_{II}} + 1 = p\alpha'_{max_{II}}$ *.

Оказалось, что в случае сахарного угля в качестве носителя наряду с единичным атомом катализатора образуются активные ансамбли из четырех атомов платины — четверные ансамбли, т. е. $n_{II} = 4$.

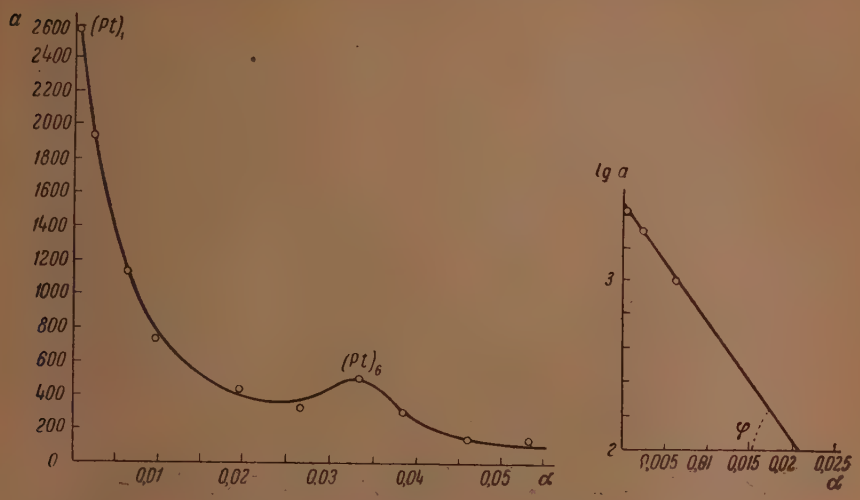


Рис. 2. Разложение перекиси водорода

Кривая удельной активности Pt на алюмогеле. Определение p графическим методом. $S = 250$ м²; $p = 159{,}3$

В случае носителя алюмогеля величина вторичных ансамблей может быть вычислена на основании кривых как удельной, так и общей активности платины (по $\alpha_{max_{II}}$ и $\alpha'_{max_{II}}$). При этом получаются близкие результаты: $n_{II} = 5$ из данных по общей активности и $n_{II} = 6$ из данных по удельной активности. Так как максимумы, отвечающие вторичным активным структурам, рельефнее выражены на кривых общей активности, более надежно оценивать величину вторичного ансамбля на основании данных по общей активности платины.

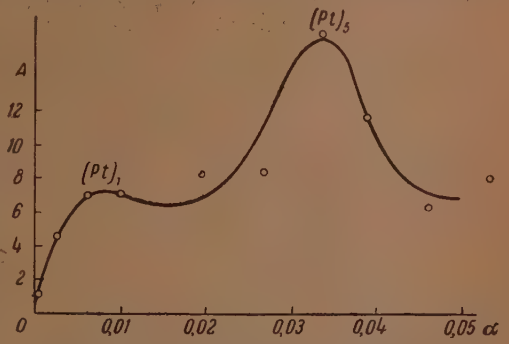


Рис. 3. Кривые общей активности

Разложение перекиси водорода Pt на алюмогеле. $S = 250$ м²; $p = 159{,}3$

Таким образом, разложение перекиси водорода осуществляется, с одной стороны, единичными атомами платины, а с другой — более сложными, вторичными структурами, содержащими 4—5 атомов платины.

Что касается механизма каталитического разложения перекиси водорода платиной, то мы представляем его как частный случай «рекомбинационного катализа», описанного одним из нас [1].

Атомы платины за счет своих валентностей и адсорбционного сродства

* α'_{max} — положение максимума общей активности.

способны концентрировать вокруг себя несколько атомов кислорода, отрывая их от молекул перекиси водорода; при этом могут образовываться промежуточные комплексы PtO, PtO_2 и вообще PtO_n. Комплексы, содержащие по меньшей мере два атома кислорода, быстро распадаются по рекомбинационному механизму, выделяя молекулярный кислород:

$$PtO_n \rightarrow Pt + \frac{n}{2} O_2.$$

Образование больших количеств кинетически неактивного промежуточного продукта PtO служит фактором, определяющим первый порядок реакции разложения перекиси водорода.

Как это следует из общего кинетического уравнения распада перекиси водорода, выведенного Н. И. Кобозевым:

$$\text{скорость распада } v = kC_{\Phi} \frac{K_2 \cdot C^2_{H_2O_2}}{1 + K_1 \cdot C_{H_2O_2} + K_2 \cdot C^2_{H_2O_2}}, \qquad (6)$$

где C_{Φ} — число активных ансамблей катализатора (в данном случае Pt_1, Pt_4, Pt_5), K_1 и K_2 — константы сродства образования неактивного (PtO) и активного (PtO_2) продуктов. Если $K_1 \gg K_2$, то для распада перекиси водорода получается уравнение первого порядка.

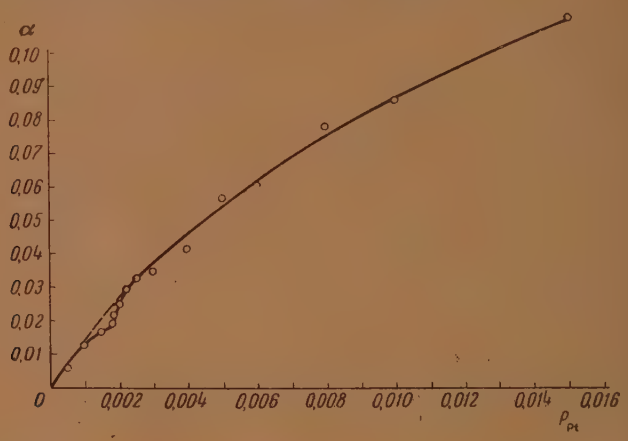


Рис. 4. Изотерма адсорбции. $PtCl_4$ на сахарном угле

При изучении каталазного процесса параллельно было выяснено влияние обратимости адсорбции исходной формы катализатора на неоднородной поверхности носителя (сахарного угля). Обратимость адсорбции хлороплатината сахарным углем наложила свой отпечаток на вид кривой удельной активности платины (рис. 1), как бы сдвинув ее на некоторое расстояние от оси ординат, так как в области малых заполнений были получены разбросанные точки удельной активности, свидетельствующие об отсутствии отчетливой закономерности в данной области; начиная же примерно со степени заполнения $\alpha \cong 0{,}018$, значения удельной активности выражаются точками, которые хорошо ложатся на спадающую экспоненциальную кривую.

Проведенные нами измерения адсорбции хлороплатината на сахарном угле с изменением степени заполнения помогли нам объяснить данную аномалию в области больших разведений. Изотерма адсорбции (рис. 4) дала отчетливый изгиб, как бы ступеньку, при $\alpha = 0{,}018$—$0{,}019$, причем большая густота точек в этом районе исключает случайный характер этого излома. Это позволяет заключить, что поверхность изучен-

ного угля состоит, грубо говоря, из двух родов участков, при этом аномальная картина удельной активности падает на участки особо активные, а нормальный ход удельной активности — на участки второго рода, более или менее равноценные, где господствующими законами при адсорбции являются законы случая.

Итак, в случае обратимой адсорбции на неоднородной поверхности не получается ничего принципиально нового, кроме некоторого сдвига кривой активности по оси абсцисс. Таким образом, теория активных ансамблей оказывается применимой и для случая обратимой адсорбции катализатора на неоднородной поверхности.

Катализ гремучего газа

Далее нами изучался катализ гремучего газа. Процесс проводился при постоянном давлении, т. е. при постоянной концентрации гремучего газа, получавшегося в специально приспособленном для этой цели электролизере, имеющем цилиндрическую форму и расположенные рядом оба электрода.

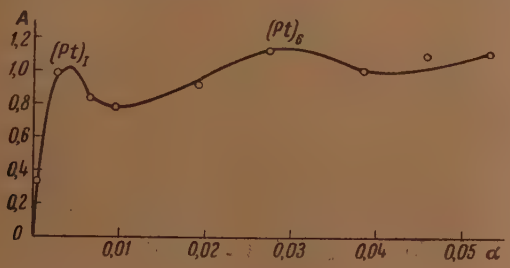


Рис. 5. Кривые общей активности. Катализ гремучего газа

Pt на алюмогеле. $S = 250$ м²; $p = 202,4$

В качестве носителей были использованы сахарный уголь и алюмогель, как и в случае реакции разложения перекиси водорода. Степени заполнения платиной сахарного угля варьировались от $\alpha \cong 0,0015$ до $\alpha \cong 0,1$, а алюмогеля — от $\alpha \cong 0,0005$ до $\alpha \cong 0,05$. И в том и в другом случае наблюдалось монотонное экспоненциальное спадание удельной активности платины с ростом концентрации катализатора, а это указывает на то, что роль активных центров катализа гремучего газа играют единичные атомы платины. Помимо этого, вид кривой удельной активности платины, нанесенной на алюмогель, говорит о том, что кроме единичного атома активен еще некоторый полиатомный ансамбль. На существование двух видов активных ансамблей платины при катализе гремучего газа указывает также вид кривой общей активности (рис. 5), имеющей два ясно выраженных максимума *. Воспользовавшись графически вычисленным значением p—величины миграционной ячейки алюмогеля,— можно определить количество атомов в активном ансамбле, отвечающем второму максимуму. Из данных по общей активности, вычисление на основании которых мы считаем более надежным, получается значение $n_{II} = 6$. Таким образом, катализ гремучего газа осуществляется в основном единичными атомами платины ($n_I = 1$), а при использовании в качестве носителя алюмогеля также полиатомным ансамблем, состоящим, повидимому, из шести атомов ($n_{II} = 6$).

* Общая активность катализатора характеризовалась количеством кубических сантиметров гремучего газа, поглощающегося в начале реакции в среднем за одну минуту.

Что касается механизма катализа гремучего газа, то мы классифицируем его как оксидазный процесс, основным звеном которого является активирование кислорода, т. е. катализатор в данном случае должен быть способен к разрыву связи между атомами в молекуле кислорода. В результате образуется комплекс PtO, который далее реагирует с молекулой водорода:

$$1)\ PtO + H_2 = Pt - OH + H.$$

Образовавшиеся атомы водорода (уже вне поверхности катализатора) способны активировать молекулы кислорода и образовывать перекись водорода, которая тут же разлагается платиновыми ансамблями, образуя конечный продукт реакции — воду:

$$2)\ H + O_2 = H - O - O -$$

$$3)\ H - O - O - + H = H - O - O - H$$

$$4)\ H - O - O - H + Pt = PtO + H_2O$$

Оксидазные процессы в свете теории активных ансамблей были изучены Зубовичем. Для всех изученных им катализаторов ($Ag^{\cdot}$-, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-ионы) каталитически активными оказались адсорбированные на поверхности носителей единичные ионы. Наши данные тоже свидетельствуют об активности единичных структур — отдельных атомов платины — при окислении водорода кислородом.

Интересно провести параллель между оксидазным и каталазным процессами, проводимыми на платиновом катализаторе. Зубовичем только для $Cu^{\cdot\cdot}$ были получены одни и те же активные центры в обоих случаях: для $Ag^{\cdot}$ и $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ активными центрами каталазного процесса оказались тройные ансамбли.

По нашим данным, каталитически активные центры платины для каталазного процесса и для катализа гремучего газа совпадают.

Гидрирование малеиновой кислоты и фенола

Для выявления природы активных центров платины при реакциях гидрирования этиленовой связи была выбрана в качестве предмета исследования простейшая непредельная двухосновная кислота типа HOOC—CH = CH—COOH, которой отвечают два стереоизомера. Мы предпочли малеиновую кислоту (цис-изомер), с одной стороны, вследствие легкости ее растворения в воде, а с другой — вследствие того, что реакционная способность двойной связи у малеиновой кислоты выражена более резко, чем у фумаровой.

Платина, как известно, способна катализировать гидрирование не только этиленовой, но и ароматической связи. Чтобы сопоставить природу активных центров платины при гидрировании этиленовой и ароматической связей, параллельно гидрированию малеиновой кислоты было на тех же катализаторах изучено гидрирование фенола, как легко растворимого в воде вещества, у которого в условиях наших опытов способно гидрироваться бензольное кольцо.

В качестве носителя применялся косточковый уголь, удельная поверхность которого равнялась примерно 250 м². Степень заполнения угля платиной при опытах с малеиновой кислотой варьировалась от $\alpha \cong 0{,}006$ до $\alpha \cong 0{,}2$, при опытах с фенолом — от $\alpha \cong 0{,}006$ до $\alpha \cong 0{,}3$*.

Кривые общей активности ** в обоих случаях имеют два максимума (рис. 6), из которых вторые особенно отчетливо выражены. Вид кривых

* Значению $\alpha = 1$ отвечает 0,165 г Pt на 0,2 г косточкового угля.

** Общая активность катализатора характеризовалась количеством кубических сантиметров водорода, поглощающегося в начале реакции в среднем за одну минуту.

удельной активности (рис. 7 и 8) принципиально отличен от тех, которые мы получали для ранее рассмотренных процессов — разложения перекиси водорода и катализа гремучего газа. Если там наблюдалось спадание удельной активности, начиная с очень малых концентраций катализатора (что характерно для того случая, когда активны единичные атомы катализатора), то для процессов гидрирования малеиновой кислоты и фенола удельная каталитическая активность при увеличении степени заполнения сначала растет, затем, пройдя через максимум, падает, снова растет и снова падает; при этом высота второго максимума для случая фенола значительно больше, чем для случая малеиновой кислоты.

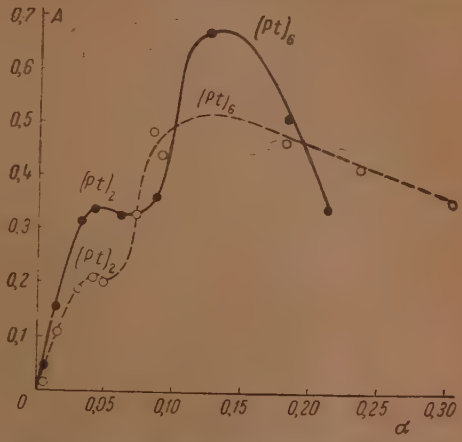


Рис. 6. Кривые общей активности. Гидрирование малеиновой кислоты и фенола.

Pt на косточковом угле № 3; $S = 250$ м²; $p = 44{,}5$
● — малеиновая кислота, ○ — фенол

Если характер кривых общей активности указывает лишь на то, что каталитическое гидрирование как малеиновой кислоты, так и фенола осуществляется на двух видах активных ансамблей платины, то вид кривых удельной активности позволяет заключить, что для данных процессов единичные атомы платины не играют роли каталитически активных центров и что, следовательно, активными являются два сорта полиатомных ансамблей.

Чтобы узнать число атомов в этих ансамблях, мы вычислили p — размер миграционной ячейки угля — из положения первого максимума, воспользовавшись уравнением (2) теории активных ансамблей, и n — из уравнения (1).

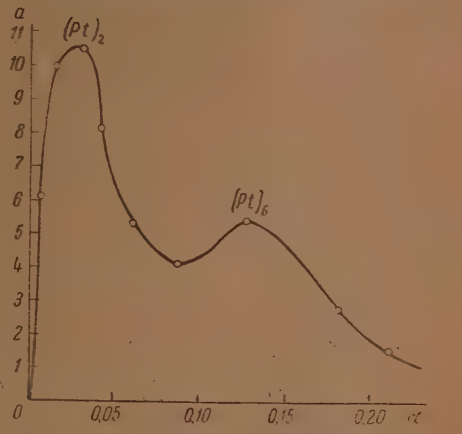


Рис. 7. Гидрирование малеиновой кислоты.

Pt на косточковом угле № 3; $S = 250$ м²; $p = 41{,}65$

По данным гидрирования малеиновой кислоты величина p составляет $41{,}65 \cong 42$ атомных площади, по данным гидрирования фенола — $43{,}8 \cong 44$ атомных площади, т. е. получается превосходное согласие величины миграционной ячейки. Отсюда могут быть найдены величины n_{I} и n_{II} для обоих случаев. Оказывается, что и для малеиновой кислоты и для фенола величина ансамбля, отвечающая первому максимуму, соответствует двум атомам платины, т. е. $n_{I_{этилен.}} = n_{I_{аром.}} = 2$. Таким образом, реакции гидрирования как этиленовой, так и ароматической связи требуют одинакового платинового ансамбля из двух атомов.

Мы можем получить дальнейшее подтверждение этого факта, если вспомним, что в случае активности полиатомного ансамбля, точно так же как и в случае активности единичных атомов катализатора, p может быть вычислено графическим путем из тангенса угла наклона прямой, выражаю-

щей зависимость $\lg\frac{a}{\alpha^{n-1}}$ от α. Как уже указывалось выше, в случае правильно подобранного n должна получиться линейная зависимость $\lg\frac{a}{\alpha^{n-1}}$ от α, причем значение p, получаемое из тангенса угла наклона прямой, должно совпасть со значением p, найденным обычным путем. Этот новый

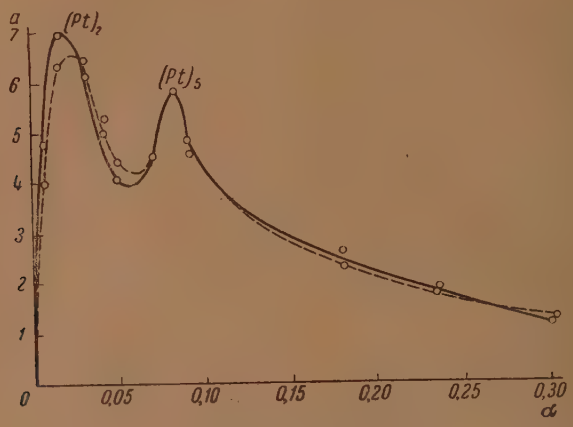


Рис. 8. Гидрирование фенола

Pt на косточковом угле № 3; $S = 250$ м²; $p = 43,8$

прием превосходно подтверждается полученными результатами (рис. 9). Вычисленное этим способом значение p для косточкового угля из данных по гидрированию малеиновой кислоты и фенола, равное 44,5, превосходно совпало со значениями p, вычисленными из положения первых максимумов на кривой удельной активности, которое соответственно равнялось 42 и 44 атомных площадей.

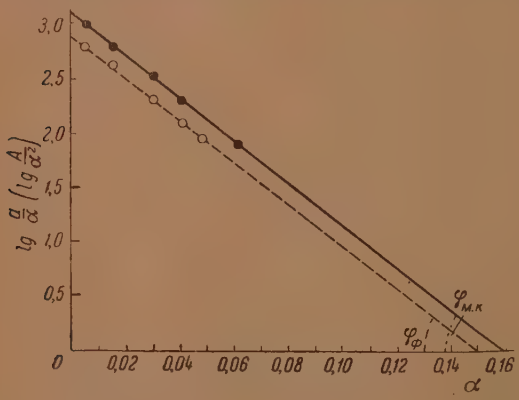


Рис. 9. Гидрирование малеиновой кислоты и фенола

Определение p графическим методом. Pt на косточковом угле № 3

$$\lg\frac{a}{\alpha^{n-1}} = \lg a_0 - \frac{p}{2,3}\alpha; \quad p = 44,5;$$

—●—гидрирование малеиновой кислоты; —○—гидрирование фенола

Приведенные графики дают весьма наглядное доказательство того, что активные центры гидрирования этиленовой и ароматической связей совпадают и являются платиновыми дублетами. О том же говорят и данные по общей активности, которые для величины n при применении уравнения (3) дают значение, равное двум.

Величины ансамблей, отвечающих вторым максимумам, определялись на основании данных по общей и удельной активности. Из данных по удельной активности для гидрирования малеиновой кислоты n_{II} оказалось равным 6,56, для гидрирования фенола — 4,65. Из данных по общей актив-

ности для гидрирования как малеиновой кислоты, так и фенола n_{II} составило 5,785, т. е. $\cong 6$.

Учитывая, что точность фиксирования вторых максимумов для общей активности, как правило, бо́льшая, чем для удельной, мы пришли к окончательному выводу, что гидрирование малеиновой кислоты и фенола происходит на ансамблях, состоящих из двух и шести атомов платины.

Таким образом, наши данные принесли окончательное доказательство идентичности активного ансамбля (дублета) для гидрирования этиленовой и ароматической связей, ранее найденное Кобозевым и Фростом с сотрудниками.

Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что структура каталитического процесса — его «определяющего звена», которое обусловливает ту или иную структуру активного центра,— в обоих случаях одинакова. Таким определяющим звеном следует считать разрыв одной связи C=C и связи H—H в молекуле водорода. Повидимому, при гидрировании бензольного кольца входящие в его состав ароматические связи гидрируются не одновременно, а последовательно, следствием чего является идентичность «определяющего звена» каталитического гидрирования как этиленовой, так и ароматической связей, а следовательно, и идентичность для них активного ансамбля.

Восстановление паранитрофенола и пикриновой кислоты

Последним из изученных процессов было восстановление нитрогрупп в нитросоединениях ароматического ряда.

Были использованы легко растворимые в воде вещества — паранитрофенол и пикриновая кислота. В качестве носителя употреблялись сахарный уголь с удельной поверхностью ~ 100 м² и косточковый уголь с поверхностью ~ 400 м². Опыты проводились в следующих интервалах степеней заполнения: на сахарном угле — от $\alpha \cong 0{,}006$ до $\alpha \cong 0{,}1$—$0{,}12$, на косточковом угле — от $\alpha \cong 0{,}0006$ до $\alpha \cong 0{,}04$—$0{,}05$*.

При использовании сахарного угля в качестве носителя, начиная примерно со значения $\alpha \cong 0{,}015$—$0{,}018$, т. е. после заполнения особо активной части поверхности угля, по мере дальнейшего роста степени заполнения наблюдается постепенное падение удельной активности** платины вплоть до $\alpha \cong 0{,}06$ как для реакции гидрирования нитрофенола, так и для реакции гидрирования пикриновой кислоты; после этого удельная активность возрастает, проходит через максимум и снова падает (рис. 10). Это приводит к выводу, что гидрирование нитрофенола и пикриновой кислоты происходит на единичных атомах платины и, кроме того, еще на каком-то ансамбле, величину которого мы можем оценить, определив предварительно графическим способом величину миграционной ячейки сахарного угля p. Для случая реакции гидрирования нитрофенола мы получили для p значение $63{,}4 \cong 63$, для случая гидрирования пикриновой кислоты — $60{,}1 \cong 60$ атомных площадей, т. е. превосходно сходящиеся значения. Зная p, легко найти число атомов в активных ансамблях, отвечающих максимумам на кривых общей (рис. 11) и удельной активностей. Произведенные вычисления приводят к выводу, что гидрирование как нитрофенола, так и пикриновой кислоты протекает, во-первых, на единичных атомах ($n_I = 1$) и, кроме того, на пятиатомных ансамблях платины ($n_{II} = 5$) при употреблении в качестве носителя сахарного угля.

При использовании в качестве носителя косточкового угля была полу-

---

* Значение $\alpha = 1$ отвечает 0,264 г Pt на 0,2 г косточкового угля.

** Общая каталитическая активность катализатора характеризовалась количеством кубических сантиметров водорода, поглощающегося в начале реакции в среднем за одну минуту.

чена вполне аналогичная картина—как в случае восстановления нитрофенола, так и в случае восстановления пикриновой кислоты наблюдается экспоненциальное спадание удельной активности, опять-таки свидетельствующее об активности единичных атомов платины. Вторичным максимумам, наблюдаемым в обоих случаях на кривых общей и удельной активностей, отвечают ансамбли, число атомов в которых было вычислено, исходя из графически определенного значения p. При этом было установлено, что при использовании в качестве носителя косточкового угля гидрирование ароматических нитросоединений происходит на тех же активных центрах платины, что и в случае сахарного угля—на единичных атомах платины и на пятиатомных ансамблях.

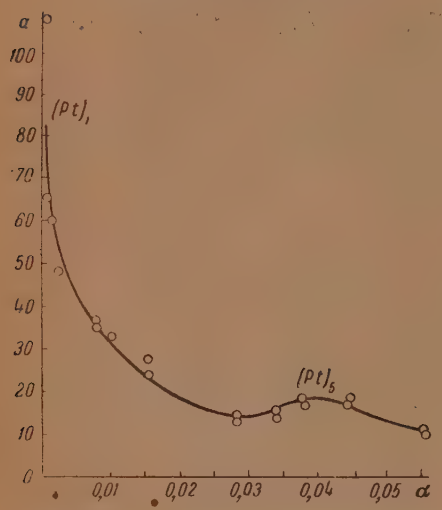


Рис. 10. Гидрирование пикриновой кислоты. Pt на косточковом угле № 1; $S = 400$ м²; $p = 60,1$

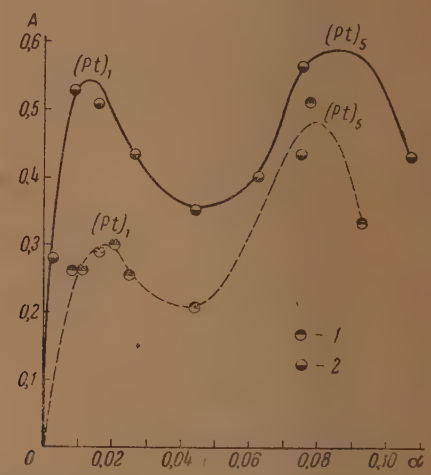


Рис. 11. Кривые общей активности. Гидрирование нитрофенола и пикриновой кислоты. Pt на сахарном угле.

1 — гидрирование нитрофенола, 2 — гидрирование пикриновой кислоты, $p_{н.ф} = 63,4$ $p_{п.к.} = 60,1$

Если пока оставить в стороне вопрос о вторичных каталитически активных структурах порядка 5—6 атомов, то нужно отметить, что, в то время как гидрирование непредельных органических соединений происходит на двойных платиновых ансамблях, восстановление ароматических нитросоединений протекает на единичных атомах платины. Для понимания этого факта следует учесть, что активации на катализаторе подвергается не только водород, но и гидрируемое вещество. Поэтому для гидрирования непредельных соединений требуется два центра притяжения, находящихся рядом, один из которых активирует водород, другой—связь C—C. Легко представить, что в дублете эти роли распределяются между обоими атомами платины.

Так как затрата энергии на адсорбцию и деформацию гидрируемой молекулы в случае C—C-связи составляет значительно бо́льшую величину, чем при восстановлении N—O-связи, то при процессе восстановления нитрогрупп роль катализатора в основном сводится только к активированию водорода, а для этой цели, очевидно, оказывается достаточно одного атома катализатора (платины).

Таким образом, в отличие от процессов гидрирования этиленовой и ароматической связей, требующих платинового дублета, восстановитель-

ные процессы, которым не должно предшествовать расщепление связи между углеродными атомами, происходят на единичных атомах платины, активирующих молекулу водорода.

Подводя итоги всему изложенному, можно заключить, что те процессы, основным звеном которых является активирование одного вида молекул (молекулы кислорода при катализе гремучего газа, молекулы водорода при восстановлении нитросоединений), протекают на единичных атомах платины ($n_{\mathrm{I}} = 1$) и на ансамблях, состоящих чаще всего из 5 атомов ($n_{\mathrm{II}} = 5$) *.

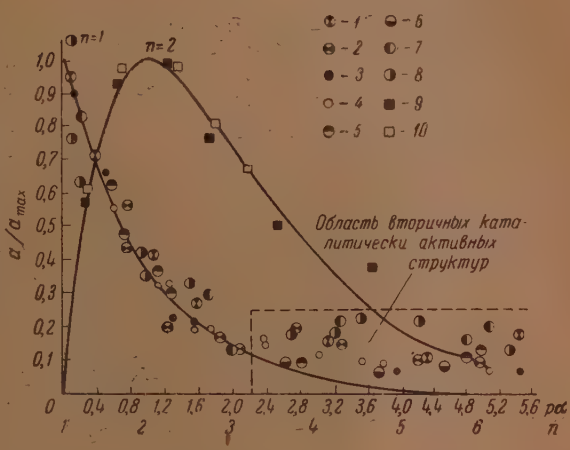


Рис. 12. Обобщенные кривые

1 — разложение перекиси водорода на Pt/алюмогель. 2 — разложение перекиси водорода на Pt /сах. уголь; 3 — катализ гремучего газа на Pt/алюмогель, 4 — катализ гремучего газа на Pt /сах. уголь; 5 — гидрирование нитрофенола на Pt/сах. уголь, 6 — гидрирование пикриновой к-ты на Pt/сах. уголь, 7 — гидрирование нитрофенола на Pt/кост. уголь; 8 — гидрирование пикриновой к-ты на Pt/кост. уголь. 9 — гидрирование малеиновой к-ты на Pt/кост. уголь 10 — гидрирование фенола на Pt/кост. уголь

Те же процессы, в которых активируется два сорта молекул (гидрирование этиленовых и ароматических соединений), протекают на двойных ансамблях платины ($n_{\mathrm{I}} = 2$) и ансамблях, состоящих из 6 атомов ($n_{\mathrm{II}} = 6$).

Легко видеть, что между числом атомов в первичных и во вторичных каталитически активных структурах практически во всех изученных случаях оправдывается простое соотношение:

$$n_{\mathrm{II}} = n_{\mathrm{I}} + 4.$$

Все полученные нами экспериментальные данные очень хорошо охватываются теоретическим обобщенным уравнением. На рис. 12 даны теоретические обобщенные кривые, построенные по уравнению теории активных ансамблей:

$$\frac{a}{a_{\max}} = \left(\frac{e}{n-1}\right)^{n-1} (p\alpha)^{n-1} e^{-p\alpha} \qquad (7)$$

для случая, когда активен единичный атом катализатора ($n = 1$), и для того случая, когда активен дублет ($n = 2$), и нанесены опытные значения $\frac{a}{a_{\max}}$, соответствующие различным значениям $p\alpha$ для всех изученных нами процессов.

Как видно из рисунка, экспериментальные точки, соответствующие процессам, требующим единичных атомов платины (обозначены кружками), хорошо следуют теоретической обобщенной кривой для случая $n = 1$; а те экспериментальные точки, которым отвечают процессы, происходящие на двойных ансамблях (обозначены квадратами), прекрасно ложатся на теоретическую обобщенную кривую для случая $n = 2$.

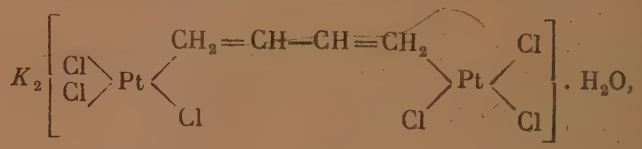
* Каталазный процесс, в основе которого лежит отнятие катализатором кислорода от молекул перекиси водорода с последующей рекомбинацией молекул кислорода, также требует единичных атомов платины ($n_{\mathrm{I}}=1$) и пятиатомных ансамблей ($n_{\mathrm{II}}=5$).

Подобное совпадение экспериментальных результатов с теоретическими данными лишний раз подтверждает надежность определения n— числа атомов в первичных активных структурах и, в частности, $n_I = 2$ для реакций гидрирования этиленовой и ароматической связей.

Катализ на димере платины

Равенство $n_I = 2$ для гидрирования этиленовой и ароматической связей наглядно подтверждается опытами, в которых в качестве исходной формы катализатора использовался не хлороплатинат, а димер платины — комплексное соединение, в молекуле которого содержится 2 атома платины.

Димер, формула которого



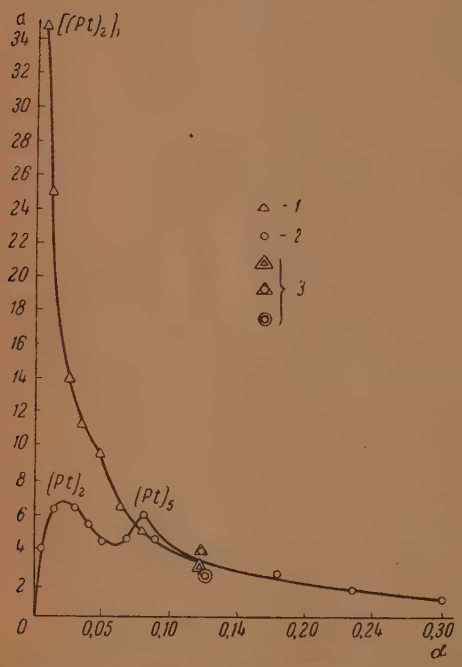


Рис. 13. Сравнительные данные по гидрированию фенола с применением мономера и димера платины. Pt на косточковом угле № 3

$S = 250$ м², $p = 43,8$. *1* — гидрирование фенола (димер); *2* — гидрирование фенола (мономер); *3* — катализаторы приготовлены двукратной адсорбцией

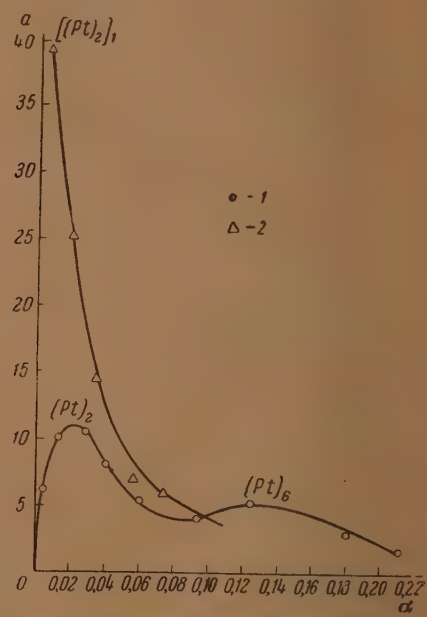


Рис. 14. Сравнительные данные по гидрированию малеиновой кислоты с применением мономера и димера платины. Pt на косточковом угле № 3. $S = 250$ м²; $p = 41,65$

1 — гидрирование малеиновой кислоты (мономер); *2* — гидрирование малеиновой кислоты (димер)

был синтезирован А. Д. Гельман в Институте общей и неорганической химии АН СССР и любезно предоставлен в наше пользование. Поскольку в этом соединении уже предсуществует двойной ансамбль, то в миграционных ячейках носителя в этом случае могут образовываться ансамбли, содержащие лишь четное число атомов платины, наименьшим из которых является дублет.

Так как при процессах гидрирования этиленовой и ароматической связей активен двойной ансамбль, то при использовании димера (в случае чего роль элементарной частицы играет не отдельный атом, а дублет), должна получиться ниспадающая кривая удельной активности платины, характерная для единичного ансамбля.

Именно такая картина была получена нами при изучении реакций гидрирования малеиновой кислоты и фенола, причем было показано, что наряду с качественным совпадением (рис. 13 и 14) имеет место хорошее количественное схождение опытных результатов с выводами теории активных ансамблей (рис. 15) *.

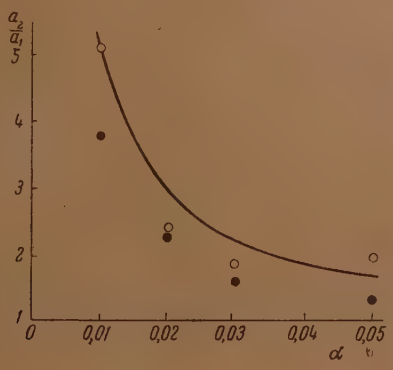


Рис. 15. Теоретическое и экспериментальное соотношения удельных активностей платины, приготовленной из димера и мономера. Гидрирование малеиновой кислоты и фенола. Pt на косточковом угле № 3

Теоретические соотношения ———; экспериментальные соотношения: ○ — гидрирование фенола, ● — гидрирование малеиновой кислоты

Это служит, с одной стороны, убедительным подтверждением правильности сделанного ранее вывода об активности дублета при гидрировании этиленовой и ароматической связей, а с другой — новой иллюстрацией правильности предсказаний, которые дает возможность делать теория активных ансамблей в области катализа.

Димер платины был использован нами также для реакций гидрирования ароматических нитросоединений.

Как сообщалось ранее, гидрирование нитрофенола и пикриновой кислоты требует единичного платинового ансамбля. Поэтому при использовании димера, что исключает существование единичных атомов платины, можно было бы ожидать резкого снижения удельной активности катализатора по сравнению с тем случаем, когда используется мономер. Опыт показал, что этого снижения удельной активности не происходит; она, напротив, возрастает, причем кривая удельной активности сохраняет примерно ту же форму, лишь немного изменив свою кривизну и переместившись вверх.

Эти несколько неожиданные на первый взгляд результаты (рис. 16) могут быт объяснены, если вспомнить, что как нитрофенол, так и пикри-

* Теоретическое соотношение удельных активностей платины, приготовленной из димера и из мономера, определялось по уравнению теории активных ансамблей:

$$\frac{a_2}{a_1} = 2\,\frac{e^{\alpha\left(p_1 - \frac{p_2}{2}\right)}}{p_1}.$$

новая кислота на платине способны не только восстанавливать свои нитрогруппы в аминогруппы, но и гидрировать бензольное кольцо.

Обычно основным, превалирующим звеном в начале процесса является восстановление нитрогрупп. Однако из того факта, что кривая удельной активности платины, восстановленной из димера, совпала для реакции гидрирования как нитрофенола, так и пикриновой кислоты, в то время как при использовании мономера соответствующие кривые не совпадали, можно сделать вывод, что в данном случае в первую очередь происходит гидрирование бензольного ядра.

Совпадение соответствующих кривых при использовании димера свидетельствует о том, что в данном случае вначале происходит один и тот же процесс, каковым может быть только гидрирование бензольного кольца.

В целях дальнейшей проверки нашего предположения мы произвели исследование процесса гидрирования фенола на платине, полученной из димера и нанесенной на тот же самый косточковый уголь, и получили в результате кривую удельной активности, тождественную с кривыми удельной активности платины, полученными для случая гидрирования нитросоединений.

Таким образом, при гидрировании ароматических нитросоединений на платиновом катализаторе, восстановленном из мономера, в первую очередь происходит восстановление нитрогрупп, а на платиновом катализаторе, восстановленном из димера,— гидрирование ароматических связей.

Таким образом, различие в структуре элементарной частицы катализатора может сказаться на направлении процесса, на последовательности отдельных его стадий.

Расчет проведенных опытов показал, что активность отдельного ансамбля r для данного процесса изменяется от носителя к носителю в пределах приблизительно одного порядка, в то время как сама структура активного ансамбля не зависит от природы носителя (см. таблицу).

Таблица

№ по пор.	Процесс	Носитель	Размер миграционной ячейки Δ (в см³)	Линейный размер миграционной ячейки l (в см)	n_I	n_{II}	r первичных структур
1	Разложение перекиси водорода	Сахарный уголь	$63{,}9\cdot10^{-15}$	$2{,}5\cdot10^{-7}$	1	4	$2{,}8\cdot10^{-19}$
		Алюмогель	$159{,}3\cdot10^{-15}$	$4{,}0\cdot10^{-7}$	1	5	$46{,}9\cdot10^{-19}$
2	Катализ гремучего газа	Сахарный уголь	$54{,}8\cdot10^{-15}$	$2{,}3\cdot10^{-7}$	1		$2{,}06\cdot10^{-19}$
		Алюмогель	$202{,}4\cdot10^{-15}$	$4{,}5\cdot10^{-7}$	1	6	$9{,}2\cdot10^{-19}$
3	Гидрирование малеиновой кислоты	Косточковый уголь №3	$44{,}5\cdot10^{-15}$	$2{,}1\cdot10^{-7}$	2	6	$2{,}32\cdot10^{-20}$
4	Гидрирование фенола	Косточковый уголь № 3	$44{,}5\cdot10^{-15}$	$2{,}1\cdot10^{-7}$	2	6	$1{,}46\cdot10^{-20}$
5	Гидрирование нитрофенола	Сахарный уголь	$63{,}4\cdot10^{-15}$	$2{,}5\cdot10^{-7}$	1	5	$5{,}09\cdot10^{-20}$
		Косточковый уголь № 1	$111{,}2\cdot10^{-15}$	$3{,}3\cdot10^{-7}$	1	5	$1{,}59\cdot10^{-20}$
6	Гидрирование пикриновой кислоты	Сахарный уголь	$60{,}1\cdot10^{-15}$	$2{,}45\cdot10^{-7}$	1	5	$10{,}82\cdot10^{-20}$
		Косточковый уголь № 1	$95{,}0\cdot10^{-15}$	$3{,}1\cdot10^{-7}$	1	5	$1{,}66\cdot10^{-20}$

Так, например, единичный атом платины разлагает перекись водорода и вызывает катализ гремучего газа, будучи нанесен как на сахарный уголь,

так и на алюмогель; гидрирование ароматических нитросоединений осуществляется единичным атомом платины и пятиатомным ансамблем, независимо от того, пользовались мы в качестве носителя сахарным или косточковым углем.

Таким образом, носитель, влияя на активность отдельного ансамбля (примерно в пределах одного порядка), не изменяет его структуры, т. е. число атомов в активном ансамбле n не зависит от носителя, а определяется исключительно характером каталитического процесса и природой катализатора.

Существенно новым элементом в нашей работе явилось открытие вторичных каталитически активных структур.

Как уж указывалось, для всех изученных процессов, наряду с простейшими структурами (единичный атом платины, дублет), каталитической активностью обладают также более сложные структуры, содержащие 5—6 атомов платины. Этим структурам отвечают максимумы на кривых удельной и общей активности (см. рис. 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 10, 11), причем в последнем случае эти максимумы выражены особенно отчетливо. Кроме того, существование вторичных каталитически активных структур ясно видно из рис. 12: экспериментальные значения удельной активности, выраженные в долях максимальной удельной активности при сравнительно больших степенях заполнения, как правило, располагаются выше теоретических обобщенных кривых, что дает возможность выделить на рис. 12 область «вторичных» каталитически активных структур.

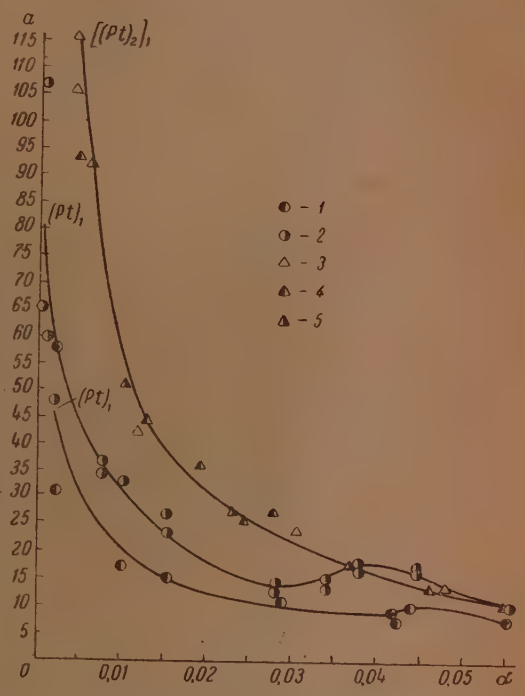


Рис. 16. Гидрирование фенола, нитрофенола и пикриновой кислоты; Pt на косточковом угле № 1. $S = 400$ м²

1 — гидрирование нитрофенола (мономер), 2 — гидрирование пикриновой кислоты (мономер), 3 — гидрирование фенола (димер), 4 — гидрирование нитрофенола (димер), 5 — гидрирование пикриновой кислоты (димер)

Поскольку описанное явление обнаружено при изучении самых различных реакций, совершенно ясно, что оно не просто характерно для какого-либо процесса или для определенного сорта молекул, а имеет достаточно общий характер. С этой стороны важное значение имеет соотношение $n_{II} = n_I + 4$, так как оно позволяет толковать вторичные каталитически активные структуры как повторение первичных структур с той лишь разницей, что во вторичных структурах активный ансамбль (единичный атом, дублет) располагается не на самом носителе, а на элементарной грани, состоящей из 4 атомов платины. Повидимому, в сложных структурах всякий 5-й и 6-й атомы обнаруживают склонность не просто присоединяться к имеющейся структуре из 4 атомов, а как бы «взбираться» на нее, образуя недостроенные структуры, обладающие высокой каталитической актив-

ностью. Образование подобных структур схематически изображено на рис. 17, где светлым шарикам отвечают неактивные, а темным — активные атомы платины.

С помощью теории активных ансамблей был произведен анализ мозаичной структуры всех использованных нами носителей. Величины миграционных ячеек были вычислены графическим методом на основании уравнения $\lg \frac{a}{\alpha^{n-1}} = \lg a_0 - \frac{p}{2,3}\alpha$, которое в случае активности единичного атома катализатора ($n = 1$) переходит в уравнение $\lg a = \lg a_0 - \frac{p}{2,3}\alpha$, а в случае активности дублета — в уравнение $\lg \frac{a}{\alpha} = \lg a_0 - \frac{p}{2,3}\alpha$.

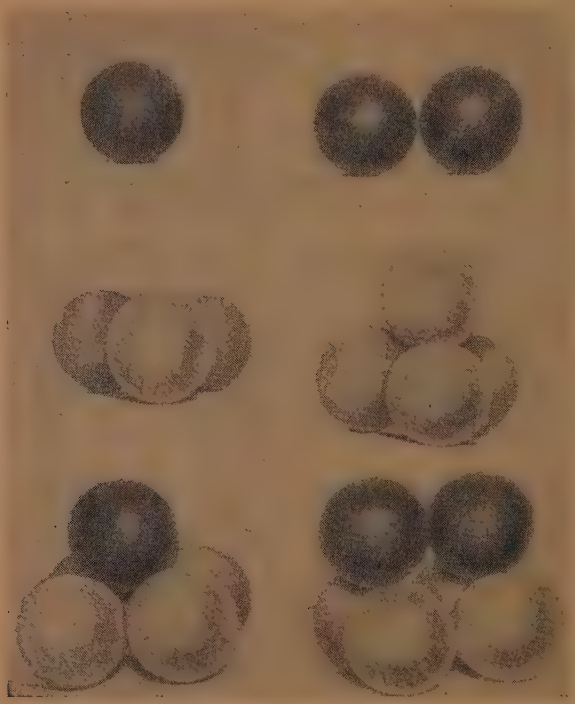


Рис. 17

Как правило, полученные величины областей миграции оказались сравнительно небольшими, колеблясь в пределах примерно от 50 до 200 атомных площадей, или от $2 \cdot 10^{-7}$ до $4,5 \cdot 10^{-7}$ см в линейных размерах. Кроме того, величины миграционных ячеек, определенные для каждого носителя из данных по различным реакциям, точно совпали друг с другом (см. таблицу). Так, например, линейный размер миграционной ячейки сахарного угля из данных по разложению перекиси водорода и по гидрированию нитрофенола составляет $2,5 \cdot 10^{-7}$ см, из данных по катализу гремучего газа — $2,3 \cdot 10^{-7}$ и, наконец, из данных по гидрированию пикриновой кислоты — $2,45 \cdot 10^{-7}$ см.

Аналогичная картина получается и для остальных носителей. Такое хорошее совпадение величин областей миграции, находимых из совершенно различных реакций, говорит о надежности метода и о том, что миграцион-

ные ячейки представляют некоторые структурно характерные элементы дисперсных адсорбентов, выполнявших роль носителей в наших опытах *.

Выводы

1. Установлено, что разложение перекиси водорода, катализ гремучего газа и восстановление нитросоединений протекают на ед ничных атомах платины, а гидрирование этиленовой и ароматической связей — на двойных платиновых ансамблях. Иными словами, те процессы, которые сопровождаются активированием одного вида молекул, требуют единичных атомов платины, те же процессы, которые предполагают активирование двух сортов молекул, протекают на платиновых дублетах.

2. Выяснено, что для всех изученных процессов наряду с этими простейшими активными структурами каталитическую активность проявляют также более сложные, вторичные каталитически активные структуры, содержащие 5 — 6 атомов. Наблюдающееся соотношение $n_{II} = n_{I} + 4$ позволяет толковать вторичные каталитически активные структуры как повторение первичных структур с той лишь разницей, что во вторичных структурах активный ансамбль (единичный атом, дублет) располагается не на самом носителе, а на грани, состоящей из 4 атомов платины.

3. Каталитическая активность двойного ансамбля при реакциях гидрирования этиленовой и ароматической связей была с полной наглядностью подтверждена опытами с димером платины — платино-бутадиеновым комплексом, содержащим два атома платины. При использовании димера была получена кривая удельной активности, характерная для того случая, когда активным является единичный ансамбль, т. е. в данном случае платиновый дублет. Таким образом, структурного различия в активных центрах, гидрирующих этиленовую и ароматическую связь, нет.

4. Показано, что структура активных центров не зависит от природы носителя. Последний, несколько влияя на активность отдельного ансамбля, не изменяет его структуры, которая, таким образом, определяется исключительно характером каталитического процесса и природой катализатора.

5. Произведенный анализ мозаичной структуры всех использованных носителей показал хорошее согласие величин миграционных ячеек, определенных из различных реакций для каждого данного носителя, что доказывает, что эти миграционные области являются характерными структурными элементами носителя.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Лаборатория катализа и газовой электрохимии
Москва

Поступила
8. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Ученые записки МГУ, вып. 86, книга 1, 1946; Н. Н. Кобозев и И. Н. Соколов, Журн. физ. хим., 4, 275, 1933; Н. Н. Кобозев, Журн. физ. хим., 15, 882, 1941; 19, 48, 1945.

* Вопрос о том, что собой представляют эти структурные элементы, специально рассматривается в работе Кобозева и Лебедева.

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

М. Товбин и О. Барам

Диффузионная теория кинетики растворения, как известно, лишь качественно согласуется с экспериментальными данными. В литературе неоднократно отмечались факты, совершенно не укладывающиеся в рамки этой теории. Это привело к тому, что некоторые исследователи склонны были вообще отрицать роль диффузии в кинетике гетерогенных процессов [1, 2].

Подобные взгляды в настоящее время нельзя считать обоснованными. Действительно, анализ гидродинамических условий на границе раздела твердое тело — жидкость, проведенный Левичем [3, 4], дал бесспорные доказательства существования пограничного диффузионного слоя. Таким образом, была убедительно доказана роль диффузии в кинетике растворения. Однако работа Левича не позволила объяснить многие экспериментальные факты, противоречащие диффузионной теории.

Как было показано одним из нас [5], ряд экспериментальных фактов, не укладывающихся в рамки классической диффузионной теории кинетики растворения, можно легко объяснить, если учесть, что концентрация растворяющегося вещества на границе раздела твердое тело — жидкость несколько меньше его растворимости. Приняв это положение и исходя из метода квазистационарных концентраций Франк-Каменецкого [6], для скорости растворения было выведено уравнение *

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D\sigma}{d + \frac{D}{K_\infty}}(S - C), \qquad (1)$$

где m — количество вещества, растворяющееся за время t, D — коэффициент диффузии растворенного вещества, σ — поверхность твердого тела, S и C — концентрации насыщенного раствора и раствора в данный момент времени t, d — толщина межфазного слоя и K_∞ — максимальное значение константы скорости растворения при данной температуре (т. е. предельное значение величины K в уравнении $\frac{dm}{dt} = K\sigma(S - C)$, получаемое при возрастании интенсивности перемешивания раствора).

Настоящая работа была поставлена с целью проверки ряда следствий, вытекающих из уравнения (1).

В качестве объекта для исследования мы остановились на монокристаллах каменной соли.

Методика исследования

Из большого кристалла каменной соли высекались прозрачные, не имеющие видимых трещин, параллелепипеды площадью 2—4 см². Одна из граней полученного параллелепипеда тщательно шлифовалась. Все грани монокристалла, за исключением шлифованной, покрывались толстым слоем парафина, после чего образец на специальной держалке помещался на дно сосуда, в котором проводилось растворение.

Кинетика растворения изучалась по методике, описанной Вагнером [8]. Монокристалл растворялся в 1,5 л дестиллированной воды (в широкогорлой склянке емкостью в 2,5 л). Образующийся раствор перемешивался стеклянной мешалкой (радиусом в

* К аналогичному уравнению пришел также Здановский [7].

15 мм), приводимой в движение электромотором. Число оборотов мотора во время опыта поддерживалось постоянным и измерялось специальным счетчиком. Расстояние мешалки от растворяющегося образца было постоянным* (и равнялось 60 мм).

Определения концентрации раствора проводились путем измерения его электропроводности через каждые 60 сек. Прибор для изучения скорости растворения помещался в водном термостате (обеспечивающем постоянство температуры с точностью ±0,05° С).

При такой постановке опытов удавалось получать достаточно воспроизводимые результаты. Расхождения между параллельными значениями константы скорости растворения обычно не превышали 8—10%. Несмотря на это, мы всегда ставили не менее 5 параллельных определений и во всех дальнейших таблицах приводим средние из полученных значений.

Зависимость скорости растворения от интенсивности перемешивания и температуры

В первой серии опытов мы изучили зависимость скорости растворения монокристаллов NaCl от интенсивности перемешивания раствора при 20° С. Результаты этих опытов приведены на рис. 1 (кривая *II*).

Как видно из рисунка, по мере увеличения интенсивности перемешивания (числа оборотов мешалки в минуту n) скорость растворения увеличивается, достигая максимального значения при $n = 1500$—1700 об/мин. Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны константы скорости растворения** и толщина межфазового слоя [по уравнению (1)].

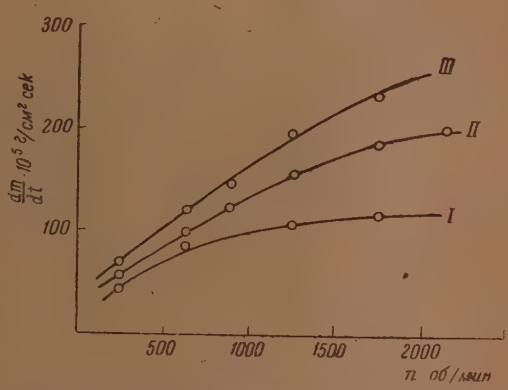


Рис. 1. Зависимость скорости растворения NaCl от интенсивности перемешивания раствора. *I* — $t = 10°$ С; *II* — $t = 20°$ С; *III* — $t = 30°$ С

Результаты вычислений приведены в табл. 1. Для сравнения в четвертой графе этой таблицы помещены значения толщины межфазового слоя $d_н$, рассчитанные по формуле Нернста.

Зависимость константы скорости растворения от интенсивности перемешивания (при средних значениях n) может быть удовлетворительно выражена эмпирическим уравнением $K = 9{,}2 \cdot 10^{-5} n^{0{,}55}$, что вполне согласуется с литературными данными.

Таблица 1

n об/мин	K	d в см	$d_н$ в см
250	0,00184	0,0042	0,0059
625	0,00322	0,0016	0,0033
875	0,00379	0,0011	0,0028
1250	0,00483	0,0005	0,0022
1750	0,00593	0,0001	0,0018
2125	0,00615	0,0000	0,0017
2500	0,00604	0,0000	0,0017
∞	0,00609	0,0000	0,0017

Как видно из таблицы, значения толщины пограничного диффузионного слоя, вычисленные из уравнения (1), оказываются значительно меньшими, чем это следовало по теории Нернста, причем расхождения между величинами d и $d_н$ возрастают по мере увеличения интенсивности переме-

* Для получения воспроизводимых результатов существенное значение имеет также постоянство взаимного расположения всех частей прибора.

** Константа скорости растворения вычислялась по формуле $K = \frac{V}{t\sigma} \ln \frac{S}{S-C}$, где V — объем раствора. Остальные обозначения такие же, как и раньше.

шивания. Согласно уравнению (1) толщина пограничного диффузионного слоя закономерно уменьшается при увеличении скорости перемешивания, а не достигает предельного значения, как это следовало из теории Нернста.

Для выяснения влияния температуры на кинетику растворения и на толщину диффузионного слоя мы провели аналогичные измерения при 10 и 30° С. Результаты этих опытов приведены на рис. 1 (кривые *I* и *III*). Как видно из рисунка, характер зависимости скорости растворения от интенсивности перемешивания сохраняется одинаковым при различных температурах.

По мере увеличения температуры лишь возрастает значение n, при котором достигается предельное значение скорости растворения *. Независимость скорости растворения от интенсивности перемешивания возможна лишь тогда, когда кинетика суммарного процесса в основном зависит от скорости реакции на поверхности твердого тела (т. е. когда скорость диффузии соизмерима с истинной скоростью растворения). Чем выше истинная скорость растворения, тем большая интенсивность перемешивания раствора необходима для того, чтобы диффузия не лимитировала скорость суммарного процесса.

Для вычисления температурного коэффициента скорости растворения необходимо определить отношение скоростей процесса при двух различных температурах и одинаковой интенсивности перемешивания.

При этом сравнивали значения скоростей процесса при одном и том же значении n. Такой метод вычисления неправилен, так как скорость мешалки полностью не определяет характера перемешивания раствора. Гидродинамические условия перемешивания необходимо характеризовать не величиной n, а значением числа Рейнольдса (Re), которое, может быть выражено как $\mathrm{Re} = \frac{K \cdot n}{\nu}$ где n — число оборотов мешалки в единицу времени, ν — кинематическая вязкость среды и K — постоянная, зависящая от геометрических условий, при которых проводится эксперимент. При постоянной температуре $\mathrm{Re} = \mathrm{const}\ n$, поэтому выражение интенсивности перемешивания величиной n или значением числа Рейнольдса практически приведет к тождественным результатам. Так как в число Рейнольдса входит кинематическая вязкость, то одному и тому же значению n при разных температурах соответствуют различные числа Рейнольдса **.

Поэтому для определения температурных коэффициентов скорости растворения необходимо сравнивать скорости процесса при различных температурах и при одном и том же значении Re.

На рис. 2 изображена зависимость найденных нами скоростей растворения NaCl от интенсивности перемешивания, выраженной в числах Рейнольдса, при различных температурах.

Как видно из рис. 2, при не особенно больших интенсивностях перемешивания (при $\mathrm{Re} < 2—2{,}5 \cdot 10^4$) кривые для 10, 20 и 30° С полностью совпадают.

Этот факт указывает на то, что при ламинарном движении растворителя у поверхности твердого тела (или даже при незначительной турбулизации раствора) скорость растворения в основном определяется гидродинамическими условиями, характеризующими процесс, и поэтому при одном и том же значении Re, но различных температурах, скорость растворения остается постоянной.

При значительной турбулизации раствора на кинетику процесса начинают влиять не только гидродинамические факторы, но также и истинная скорость растворения. Поэтому по мере увеличения турбулизации

---

* При 30° С нам не удалось определить это предельное значение скорости растворения, так как при увеличении n свыше 2500 об/мин получались плохо воспроизводимые результаты.

** В нашей установке числу оборотов $n = 250$ об/мин соответствует: при 10° С $\mathrm{Re} \approx 4500$, при 20° С — $\mathrm{Re} \approx 5800$ и при 30° С $\mathrm{Re} \approx 7200$.

раствора возрастают значения температурного коэффициента скорости процесса (равного отношению скоростей растворения при различных температурах и постоянном значении Re).

Результаты вычислений констант скорости растворения NaCl при 10 и 30° С, а также толщин диффузионного слоя приведены в табл. 2.

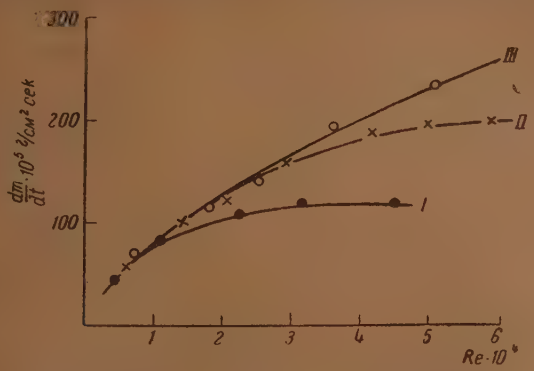


Рис. 2. Зависимость скорости растворения NaCl от интенсивности перемешивания раствора, выраженной в числах Рейнольдса. *I* — ● — $t = 10°C$; *II* — × $t = 20°$ С; *III* — ○ — $t = 30°$ С

Таблица 2

n об/мин	$t = 10°C$ $\left(D = 97\cdot 10^{-7}\ \frac{см^2}{сек}\right)$			$t = 30$ С° $\left(D = 120\cdot 10^{-7}\ \frac{см^2}{сек}\right)$	
	K	d в см	$d_н$ в см	K	$d_н$ в см
250	0,00140	0,0038	0,0065	0,00230	0,0052
625	0,00264	0,0009	0,0036	0,00391	0,0030
875	—	—	—	0,00460	0,0026
1250	0,00362	0,0000	0,0027	0,00615	0,0019
1750	0,00368	0,0000	0,0027	0,00748	0,0017
2125	0,00379	0,0000	0,0027	—	—
2500	0,00360	0,0000	0,0027	—	—
∞	0,00369	0,0000	0,0027	—	—

Так же как и при 20° С, зависимость константы скорости растворения от интенсивности перемешивания хорошо передается эмпирическими уравнениями: $K_{10°} = 7{,}6\cdot 10^{-5} n^{0{,}55}$ и $K_{30°} = 12{,}0\cdot 10^{-5} n^{0{,}55}$.

Зависимость скорости растворения от природы растворяющейся грани

Барон [9] указал на различие в скоростях растворения разных граней кристаллов хромовых квасцов. Вебер [10], исследуя кинетику растворения желтой кровяной соли, установил, что скорости растворения граней (010), (110) и (011) относятся друг к другу, как 100 : 194 : 206. Значительные различия в скоростях растворения отдельных граней кристаллов отмечались рядом других исследователей [11—12]. Скорость растворения отдельных граней кристаллов каменной соли изучал Кузнецов с сотрудниками [13]. Примененная ими методика вкратце сводится к следующему: на края кристаллизатора, наполненного водой, помещали стеклянную пластинку, покрытую фильтровальной бумагой, концы которой погружали в воду. На фильтровальную бумагу помещали образцы кристаллов каменной соли, вырезанные в различных направлениях. Через определенные

промежутки времени образцы кристаллов взвешивали и по убыли их веса рассчитывали скорость растворения. При этом было найдено, что скорости растворения в направлениях (100), (110) и (111) одинаковы. Учитывая значительную неточность метода, примененного Кузнецовым, мы считали целесообразным проверить его выводы и определить скорости растворения различных граней кристалла каменной соли. Для этого кристалл каменной соли вырезали по грани (110) ромбического додекаэдра, шлифовали и далее тщательно полировали.

Скорость растворения полученных образцов измерялась так, как было описано выше. Изменение концентрации раствора определяли через каждые 15 сек. Результаты опытов приведены в табл. 3. В третьей графе этой таблицы для сравнения приведены значения константы скорости растворения грани (100).

Как видно из табл. 3, скорости растворения граней (110) и (100) значительно отличаются друг от друга. Различия особенно велики при малых значениях n и постепенно сглаживаются по мере увеличения интенсивности перемешивания. Этот факт можно, повидимому, объяснить следующим образом: начальные скорости растворения граней (110) и (100) сильно отличаются друг от друга. Однако по мере растворения грани (110) на ней образуются фигуры травления и она довольно быстро превращается в совокупность граней (100).

Таблица 3

$t = 20°C$

n об/мин	K (110)	K (100)	$\frac{K(110)}{K(100)} \cdot 100$
250	0,00115	0,00184	62,5
625	0,00218	0,00322	67,8
875	0,00293	0,00379	77,2
1230	0,00449	0,00483	92,6

Поверхность, образующаяся при неравномерном растворении грани (100), микроскопически сильно отличается от поверхности естественной грани (100), однако, как показал еще Бруннер [14], микроскопические свойства поверхности очень мало сказываются на скорости растворения (определяющейся лишь квадратическими размерами растворяющейся поверхности). В связи с этим различия в скоростях растворения граней (110) и (100) быстро сглаживаются со временем. При малой интенсивности перемешивания (когда скорость растворения мала) экспериментально еще удается наблюдать различия в скоростях растворения обеих граней, по мере же увеличения интенсивности перемешивания ускоряется процесс «разъедания» грани (110) и скорости растворения граней (наблюдаемые через определенный промежуток времени после начала процесса) постепенно сближаются.

Быстрое «разъедание» грани (110) при растворении подтверждается изменением константы скорости растворения со временем. В то время как константа скорости растворения грани (100) остается постоянной на протяжении достаточно длительного промежутка времени, константа скорости растворения грани (110) сохраняет постоянное значение только в самом начале процесса (на протяжении 1—2 мин.).

В связи с этим для выяснения истинных значений скоростей растворения отдельных граней кристаллов необходимо изучать кинетику процесса растворения в самой начальной его стадии (при кратковременном контакте растворяющейся поверхности с растворителем).

Влияние добавок поверхностно-активных веществ на скорость растворения

Влияние поверхностно-активных веществ на скорость растворения твердых тел отмечалось рядом авторов [15—16]. Один из нас [5] теоретически показал, что замедляющее действие адсорбционных слоев на кинетику растворения должно возрастать по мере увеличения интенсивности пере-

мешивания раствора, причем для относительного уменьшения скорости процесса было получено выражение:

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = \frac{K}{K_\infty} \cdot \theta,$$

где v_0 и v — скорости растворения вещества в отсутствие и в присутствии примеси и θ — часть поверхности, занятая адсорбированным веществом. Для проверки выводов, вытекающих из этого выражения, мы поставили опыты по изучению влияния различных примесей на скорость растворения кристаллов каменной соли. Было изучено влияние примесей желатины, агар-агара, гумми-арабика, разнообразных красителей, высших спиртов, камфоры, сахарозы, мочевины и фенола. Заметное влияние на скорость растворения NaCl оказывают лишь примеси гумми-арабика и фенола.

Опыты с примесями гумми-арабика ставились так же, как описано выше, с той только разницей, что растворение каменной соли проводилось не в воде, а в 1,5%-ном растворе гумми-арабика. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

$t = 20°C$

n об/мин	K	v_0 в г/см² сек	v в г/см² сек	$\frac{v_0 - v}{v_0} \cdot 100$
250	0,00150	0,00058	0,00047	19
625	0,00219	0,00102	0,00069	32
875	0,00224	0,00122	0,00071	42
1250	0,00270	0,00156	0,00085	45
1750	0,00276	0,00188	0,00087	54

Как видно из табл. 4, примеси гумми-арабика значительно уменьшают скорость растворения NaCl, причем, в согласии с теоретическими соображениями, замедляющее действие примеси возрастает по мере увеличения интенсивности перемешивания раствора.

Несколько иное влияние на кинетику растворения NaCl оказывают примеси фенола. В первой серии опытов мы определили скорости растворения в растворах фенола различной концентрации (при постоянной температуре и интенсивности перемешивания). Результаты этих опытов приведены на рис. 3.

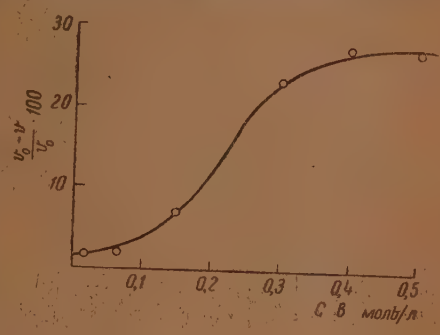


Рис. 3. Влияние фенола на скорость растворения NaCl

Как видно из рис. 3, незначительные примеси фенола (при концентрациях $C < 0{,}07\ M$) практически не влияют на скорость растворения NaCl. При дальнейшем увеличении концентрации фенола в растворе его замедляющее действие на процесс растворения резко возрастает и достигает максимального значения при $C \approx 0{,}4\ \frac{\text{г} \cdot \text{мол}}{\text{л}}$.

В следующей серии опытов мы изучили влияние фенола на скорость растворения NaCl при различной интенсивности перемешивания раствора (и постоянной концентрации фенола, равной его растворимости в воде при 20° С). Результаты этих опытов приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, замедляющее действие примесей фенола в пределах точности эксперимента не зависит от интенсивности перемешивания раствора. Этот факт указывает на то, что механизм влияния фенола и гумми-арабика на скорость растворения NaCl различны. Если влияние гумми-арабика имеет, повидимому, адсорбционную природу, то влияние примесей фенола объясняется другими причинами.

Таблица 5

$t = 20°C$

n об/мин.	K	v_0 в г/см² сек	v в г/см² сек	$\frac{v_0 - v}{v_0} \cdot 100$
250	0,00143	0,00058	0,00045	22
625	0,00276	0,00102	0,00087	15
875	0,00282	0,00122	0,00089	27
1750	0,00449	0,00188	0,00142	24
2125	0,00449	0,00196	0,00142	28

Специально поставленные опыты показали, что фенол не адсорбируется из водных растворов поверхностью NaCl в сколько-нибудь заметных количествах. Влияние фенола можно объяснить следующим образом: вблизи поверхности растворяющегося кристалла вследствие высокой концентрации электролита в пограничном диффузионном слое происходит частичное высаливание фенола. Образующиеся микро- и ультрамикрокапельки фенола механически покрывают определенную часть поверхности кристалла, препятствуя ее растворению. В связи с этим замедляющее действие в данном случае практически не зависит от интенсивности перемешивания раствора.

Выводы

1. Исследована зависимость скорости растворения монокристаллов NaCl от интенсивности перемешивания раствора при различных температурах. На основании полученных данных рассчитаны толщины пограничного диффузионного слоя.

2. Показано, что при одинаковых значениях числа Рейнольдса, но различных температурах, скорость растворения NaCl остается постоянной (в тех случаях, когда $Re < 2—2{,}5 \cdot 10^4$). Это указывает на то, что при незначительной интенсивности перемешивания кинетика растворения NaCl в основном определяется гидродинамическими факторами.

3. Исследована скорость растворения отдельных граней кристалла NaCl. Показано, что скорости растворения граней (100) и (110) значительно отличаются друг от друга. Это различие постепенно уменьшается со временем [вследствие появления фигур травления при растворении грани (110)].

4. Изучено влияние примесей на скорость растворения NaCl.

Показано, что примеси гумми-арабика и фенола значительно замедляют процесс растворения NaCl.

Институт усовершенствования провизоров
Киев

Поступила
25. V. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer-Wildermann, Z. phys. Chem., **66**, 445, 1909.
2. Miyamoto, Chem. News, **144**, 273, 1932.
3. Левич, Acta Physicochim. URSS, **17**, 257, 1942.
4. Левич, Журн. физ. хим., **18**, 335, 1944.
5. Товбин, Журн. физ. хим., **20**, 1435, 1946.
6. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим., **13**, 756, 1939.
7. Здановский, Журн. физ. хим., **20**, 869, 1946.
8. Wagner, Z. phys. Chem., **71**, 401, 1910.
9. Baron, Z. f. Krist., **4**, 404, 1880.
10. Weber, Arch. sc. phys. nat. de Genève, **12**, 215, 1884.
11. Spring, Z. phys. Chem., **2**, 13, 1888.
12. Вульф, К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллической грани, Варшава, 1895.
13. Кузнецов, Физика твердого тела, Томск, 1937.
14. Brunner, Z. phys. Chem., **47**, 56, 1904.
15. Mark u. Wenk, ibid., **68**, 112, 1912.
16. Ребиндер, Журн. физ. хим., **1**, 175, 1930.

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА РТУТНОМ КАТОДЕ ИЗ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова

Имеющиеся в литературе данные по кинетике катодного выделения водорода относятся главным образом к измерениям, проведенным в кислых растворах. Число работ, посвященных изучению этой реакции в нейтральных и щелочных растворах, невелико. Для выяснения механизма катодного выделения водорода и для разработки теории водородного перенапряжения представляют, однако, большой интерес измерения, проведенные в широкой области изменения pH, особенно в области нейтральных растворов.

Первое обстоятельное исследование водородного перенапряжения на ртутном электроде в широком интервале pH проводилось Герасименко [1]. Пользуясь капельным ртутным электродом, Герасименко наблюдал четко выраженную зависимость перенапряжения от концентрации водородных ионов в растворе. Измерения проводились в интервале pH от 1 до 6. Согласно данным его опытов катодный потенциал меняется линейно с изменением pH раствора. Наклон прямых φ—pH составлял примерно — 0,11 V, или $-\frac{2RT}{F}\cdot 2{,}3$, что соответствует увеличению перенапряжения на 0,05—0,06 V, или $\frac{RT}{F}\cdot 2{,}3$ при десятикратном уменьшении концентрации (активности) водородных ионов. Кривые зависимости φ от lg $a_{\text{н}}$, полученные Герасименко, совпадают для всех кислот (соляная, серная, уксусная, борная, угольная, пропионовая) и буферных смесей, с которыми проводились измерения.

Боуден [2] производил измерения перенапряжения водорода в растворах серной кислоты и в буферных смесях фосфатов натрия и лимонной кислоты в интервале pH от 2 до 6,6. В противоположность данным Герасименко Боуден на основании своих опытов приходит к выводу о незначительности влияния pH раствора на величину водородного перенапряжения. Необходимо отметить, что полученные Боуденом кривые зависимости перенапряжения от плотности тока сильно отличаются от кривых, полученных в более поздних работах других авторов, что, повидимому, объясняется влиянием загрязнений на поверхности электрода в опытах Боудена [3].

После упомянутой работы Боудена представление о независимости перенапряжения от pH раствора получило большое распространение в электрохимической литературе. Такой взгляд был сформулирован в ряде обзорных работ, посвященных необратимым электродным реакциям, и вошел в ряд учебников [4]. Теория водородного перенапряжения Эйринга, Глесстона и Лейдлера [5], которая основывается на кинетической теории активного комплекса, также пользуется представлением о независимости водородного перенапряжения от концентрации водородных ионов в растворе. Основываясь на опытных данных Боудена, авторы этой теории выдвигают предположение о том, что даже в кислых растворах разряду подвергаются не ионы водорода (гидроксония), а молекулы воды, находящиеся в плотно прилегающем к поверхности катода слое. Неоднократно указы-

валось на ошибочность заключений авторов этой теории; из принятого ими механизма вытекает, в частности, что величиной, не зависящей от pH раствора, должна оказаться величина электродного потенциала, отвечающая данной плотности тока, а не величина перенапряжения [6].

Измерения перенапряжения водорода, проведенные в кислых растворах, показывают, что только в растворах чистых сильных кислот (т. е. в отсутствие посторонних электролитов) перенапряжение действительно не зависит от pH раствора [3], [7]. В присутствии некоторого избытка посторонних нейтральных солей перенапряжение уменьшается приблизительно на 58 mV при десятикратном увеличении концентрации водородных ионов. Прибавление нейтральной соли к раствору чистой кислоты увеличивает перенапряжение. Эти данные полностью объясняются выдвинутой Фрумкиным теорией водородного перенапряжения [8], в которой учитывается влияние состава раствора и структуры двойного электрического слоя на поверхности электрода на кинетику реакции разряда водорода. Теория Фрумкина приводит к следующему уравнению для величины перенапряжения η в кислых растворах:

$$\eta = A + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha}\left(\frac{RT}{F} \ln [H^+] - \psi_1\right) \qquad (1)$$

(i — плотность тока, ψ_1—потенциал диффузной части двойного электрического слоя, α — постоянная, как правило, близкая к 0,5).

Уравнение (1) подвергалось количественной проверке в работе одного из нас [7]. Измерениями, проведенными в растворах соляной кислоты и хлористого калия общей концентрации от 0,0(1 до 1,0 экв/л в интервале pH от 1 до 3, было показано, что это уравнение в пределах ошибок опыта точно передает зависимость перенапряжения водорода на ртутном катоде от состава раствора.

В щелочных растворах, в которых концентрация ионов гидроксония мала, выделение водорода происходит за счет разряда молекул воды, служащих донорами протонов (т. е. кислотой по терминологии Бренстеда). Для этого случая теория водородного перенапряжения Фрумкина приводит к выражению

$$\eta = A' + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha}\left(\frac{RT}{F} \ln [OH^-] + \psi_1\right). \qquad (2)$$

Если предположить, что константы скорости разряда разных доноров подчиняются известному кинетическому соотношению Бренстеда, то константы A и A' в уравнениях (1) и (2), которые вообще зависят от природы катода, для одного и того же катода должны быть равны [9].

Уравнение (2) было проверено Луковцевым, Левиной и Фрумкиным [9] на никелевом электроде. Из-за одновременного разряда ионов щелочного металла с образованием амальгамы невозможно непосредственно измерить водородное перенапряжение в щелочных растворах на ртутном электроде. Опыты по кинетике разложения амальгамы натрия, проведенные Иофа и Печковской [10], указывают, однако, на то, что уравнение (2) правильно передает зависимость водородного перенапряжения от состава раствора в щелочной области.

Настоящая работа ставит перед собой задачу исследовать зависимость водородного перенапряжения от pH раствора в области слабокислых и нейтральных растворов. Такое исследование должно восполнить пробел, существующий между данными по величине водородного перенапряжения в кислых и щелочных растворах.

В нейтральных растворах можно ожидать плавного перехода от зависимости, выражаемой уравнением (1), к зависимости, выражаемой уравнением (2). В области средних pH, в которой скорости разряда ионов гидроксония и молекул воды сравнимы, необходимо учитывать влияние обоих процессов на кинетику выделения водорода.

Если измерения провести в буферных растворах, то возможно появление нового эффекта, заключающегося в одновременном выделении водорода за счет разряда других доноров протонов, как, например, недиссоциированных молекул слабых кислот или анионов кислых солей. Константа скорости реакции разряда этих кислот, которая может быть подсчитана из константы диссоциации с помощью соотношения Бренстеда, мала по сравнению с константой скорости разряда ионов гидроксония. Лишь в нейтральных растворах, в которых концентрация последних резко уменьшается, процесс разряда этих кислот может заметно сказаться на общей кинетике процесса выделения водорода. При дальнейшем увеличении pH скорость разряда кислот уменьшается вследствие увеличивающейся их диссоциации и нейтрализации; в сильно щелочных растворах следует поэтому ожидать разряда водорода только из молекул воды. Разряд других доноров протонов, кроме H_3O^+ и H_2O, приводит к увеличению плотности тока при постоянном потенциале катода, т. е. к снижению перенапряжения при постоянной плотности тока.

Кинетика разряда разных доноров протона существенно зависит от электростатического потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности катода (ψ_1-потенциал). ψ_1-потенциал, как известно, оказывает двоякое действие на кинетику электродных реакций, изменяя, с одной стороны, поверхностную концентрацию реагирующих частиц по сравнению с их объемной концентрацией; с другой стороны, — энергию активации процесса, зависящую от скачка потенциала в так называемой гельмгольцевской части двойного электрического слоя. Отрицательное значение ψ_1-потенциала у поверхности катода увеличивает скорость разряда положительных частиц (например, ионов H_3O^+) благодаря увеличению их поверхностной концентрации. Поверхностная концентрация нейтральных частиц не изменяется и скорость их разряда несколько уменьшается при увеличении отрицательного значения ψ_1. Особенно резко должна в этом случае уменьшаться скорость разряда отрицательно заряженных частиц (например, анионов кислых солей), для которых поверхностная концентрация вблизи отрицательно заряженного электрода снижается.

Выражая общую плотность тока выделения водорода i как сумму плотностей тока, обусловленных разрядом ионов гидроксония (i_1), молекул воды (i_2) и анионов кислой соли HA^-, например $H_2PO_4^-$ (i_3), и применяя основные положения теории водородного перенапряжения Фрумкина, можно написать

$$i = i_1 + i_2 + i_3 =$$

$$= \left\{ k_1 [H_3O^+] \cdot e^{-\frac{\psi_1 F}{RT}} + k_2 [H_2O] + k_3 [HA^-] e^{\frac{\psi_1 F}{RT}} \right\} e^{-\frac{\alpha(\varphi - \psi_1) F}{RT}}, \qquad (3)$$

где k_1, k_2 и k_3 — соответствующие константы скорости. Используя соотношение Бренстеда, можно выразить k_2 и k_3 через k_1 и константы диссоциации кислот (для воды $K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$, для аниона кислой соли $K = \left(\frac{[H_3O^+]\,[A^{--}]}{[HA^-]}\right)$:

$$\frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{K_w}{[H_2O]^2}\right)^{\alpha'} \text{ и } \frac{k_3}{k_1} = \left(\frac{K}{[H_2O]}\right)^{\alpha'}. \qquad (4)$$

Отсюда вытекает

$$i = k_1 \left\{ [H_3O^+] e^{-\frac{\psi_1 F}{RT}} + K_w^{\alpha'} [H_2O]^{1-2\alpha'} + \left(\frac{K}{[H_2O]}\right)^{\alpha'} [HA^-] e^{\frac{\psi_1 F}{RT}} \right\} e^{-\frac{\alpha(\varphi - \psi) F}{RT}}. \qquad (3')$$

Выражение для потенциала катода принимает вид

$$\varphi = \text{const} + \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i +$$

$$+ \frac{RT}{\alpha F} \ln \left\{ [H_3O^+] \cdot e^{-\frac{\psi_1 F}{RT}} + K_w^{\alpha'} \cdot [H_2O]^{1-2\alpha'} + \left(\frac{K}{[H_2O]}\right)^{\alpha'} [HA^-] \cdot e^{\frac{\psi_1 F}{RT}} \right\}, \quad (5)$$

а выражение для перенапряжения

$$\eta = A - \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] -$$

$$- \frac{RT}{\alpha F} \ln \left\{ [H_3O^+] \cdot e^{-\frac{\psi_1 F}{RT}} + K_w^{\alpha'} [H_2O]^{1-2\alpha'} + \left(\frac{K}{[H_2O]}\right)^{\alpha'} [HA] \cdot e^{\frac{\psi_1 F}{RT}} \right\}. \quad (6)$$

При низких значениях pH уравнение (6) переходит в уравнение (1), при высоких pH в уравнение (2).

Заметим, что для количественных расчетов по уравнению (6) необходимо знать абсолютную величину ψ_1-потенциала, а не только относительную ее величину (т. е. изменение ψ_1 при переходе от одного состава к другому), в то время как для расчетов по уравнениям (1) и (2), в которые ψ_1 входит линейно с постоянными слагаемыми A и A', достаточно знание относительной величины ψ_1, которая может быть определена из опыта.

Экспериментальная часть

Измерение перенапряжения проводилось на покоящемся ртутном электроде площадью около 10 см² в приборе, описанном ранее [11]. Исследуемый раствор до начала измерений освобождался от растворенного кислорода длительным пропусканием водорода; одновременно раствор подвергался очистке посредством катодной поляризации. После такой обработки, длившейся 16—24 час., раствор перекачивался давлением водорода в рабочую часть измерительной ячейки и приводился в соприкосновение с ртутным катодом. Перед началом измерений поверхность ртутного катода обновлялась.

Катод поляризовался с помощью вспомогательного электрода, находящегося в отдельной ячейке, соединенной с катодной ячейкой сифоном с краном. Потенциал катода измерялся относительно нормального каломельного электрода. После окончания измерения кривой зависимости перенапряжения от плотности тока раствор выливался из ячейки и с помощью водородного электрода определялась величина его pH с точностью до 0,02 единиц. Величина перенапряжения находилась путем вычитания потенциала поляризованного катода из электродвижущей силы цепи

водородный электрод	раствор	каломельный электрод

Измерения проводились при температуре 20 ± 0,2 °C в водяном термостате.

В настоящей работе в качестве буферной системы применялись растворы кислых фосфорных солей. Растворы приготовлялись из прокаленного трехзамещенного фосфорнокислого калия с прибавлением такого количества дважды перегнанной соляной кислоты, которое необходимо для доведения раствора до нужного значения pH. В растворах, приготовленных из одно- и двузамещенных фосфорнокислых солей, не удавалось получить воспроизводимых результатов, что, повидимому, связано было с наличием поверхностно-активных органических загрязнений в этих солях; вследствие перехода в нерастворимые мета- и пирофосфаты эти соли не могли быть прокалены. В растворах, приготовленных указанным выше

путем, получались воспроизводимые кривые перенапряжения, имеющие нормальный вид.

Было произведено три серии измерений, каждая в интервале pH от 2—3 до 6,5—7. В первой серии применялся 0,01 *M* раствор K_3PO_4, во второй серии 0,1 *M* раствор этой же соли и в третьей серии раствор 0,01 *M* K_3PO_4 + + 0,3 *M* KCl. Общая концентрация одновалентных катионов составляла для первой серии примерно 0,03 экв/л, для второй и третьей серии — 0,30—0,33 экв/л. Величина этой концентрации имеет значение для оценки изменения величины ψ_1-потенциала в этих растворах. Измерения нельзя было распространить в область более высоких pH вследствие начинающегося разряда ионов калия с образованием амальгамы калия.

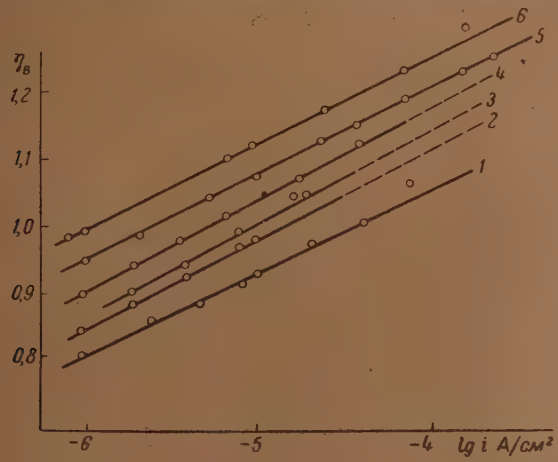


Рис. 1. Кривые перенапряжения в растворах 0,01 *M* $K_3PO_4 + x$ *M* HCl; значения pH растворов:

1 — 3,60; 2 — 4,75; 3 — 5,38; 4 — 5,64; 5 — 6,50 и 6 — 7,10

Некоторые трудности представляли измерения в разбавленных растворах фосфорной соли (первая и третья серия) в области pH около 4, где буферная емкость системы $H_2PO_4^- + HPO_4^{--}$ мала. Благодаря быстрому изменению кислотности таких растворов приходилось производить измерения в возможно более короткий срок и ограничиться областью низких плотностей тока.

Результаты измерений представлены на рис. 1—3. Как видно из этих рисунков, кривые зависимости η—lg i имеют прямолинейное течение. Коэффициент наклона колеблется в пределах 0,120—0,135, т. е. соответствует значениям α, близким к $^1/_2$.

При увеличении pH перенапряжение возрастает. На рис. 4 показана зависимость значений перенапряжения при плотности тока $i = 10^{-4}$ А/см² от pH раствора для всех трех серий измерений. Как видно из рисунка, во всех случаях перенапряжение увеличивается линейно с возрастанием pH. Наклон прямых η — pH составляет примерно 0,053—0,055 V. Эта линейная зависимость сохраняется во всем изученном интервале pH от 2—3 до 7. При постоянном значении pH перенапряжение увеличивается примерно на 0,053—0,054 V при десятикратном увеличении общей ионной концентрации раствора. Как показывает сравнение данных второй и третьей серий, замена части солей фосфорной кислоты хлористым калием при неизменной общей концентрации ионов в растворе и неизменном pH не изменяет величину водородного перенапряжения.

На рис. 4 полученные в настоящей работе данные сопоставлены с результатами измерения перенапряжения в кислых растворах [7]. Крести-

ками нанесены величины перенапряжения при плотности тока 10^{-4} А/см^2 в растворах HCl + KCl в интервале pH от 1 до 3 и для общей концентрации электролита, соответствующей концентрациям растворов, использованных в настоящей работе. Эти значения перенапряжения хорошо укла-

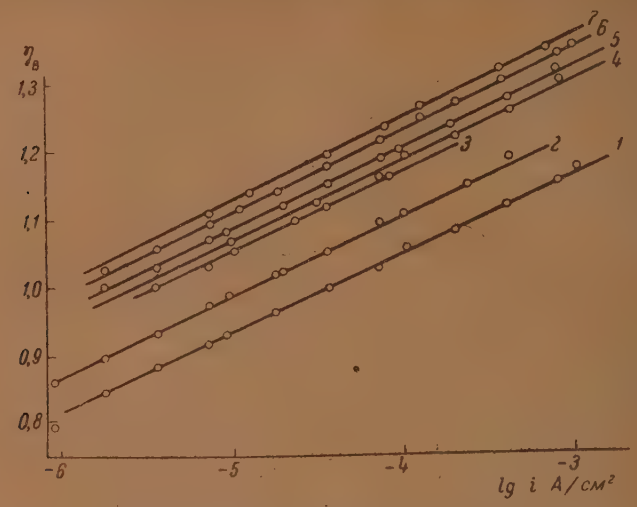


Рис. 2. Кривые перенапряжения в растворах 0,1 *M* $K_3PO_4 + xM$ HCl; значения pH растворов:

1 — 2,0; *2* — 3,57; *3* — 4,86; *4* — 5,12; *5* — 5,55; *6* — 6,12 и *7* — 6,40

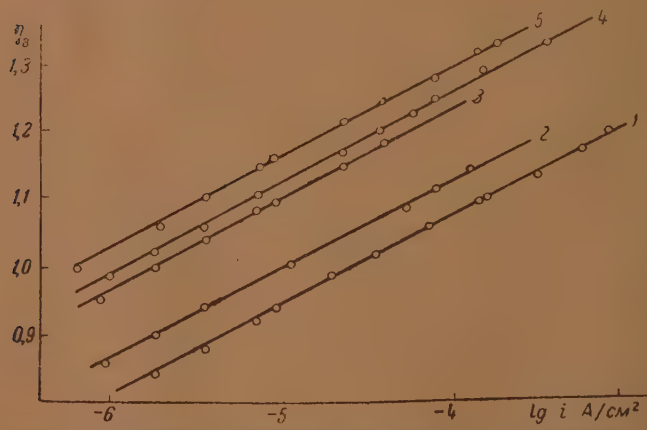


Рис. 3. Кривые перенапряжения в растворах 0,01 *M* K_3PO_4 + + 0,3 *M* KCl + xM HCl; значения pH растворов:

1 — 2,80; *2* — 3,36; *3* — 5,82; *4* — 6,33 и *5* — 6,90

дываются на полученные прямые η — pH, из чего следует, что выделение водорода в кислых и близких к нейтральным растворах подчиняется одной и той же закономерности. Величина перенапряжения как в растворах KCl + + HCl, так и в растворах K_3PO_4 + HCl зависит только от pH и от общей ионной концентрации раствора. Специфического действия отдельных ионов, по крайней мере в изученных здесь не очень концентрированных растворах, не наблюдается.

Необходимо отметить, что приведенные на рис. 4 данные для кислых растворов отнесены к концентрациям водородных ионов, в то время как

в настоящей работе определялось pH (т. е. средняя ионная активность, а не концентрация водородных ионов). Вопрос о влиянии изменения коэффициента активности на кинетику разряда ионов водорода требует дальнейшего исследования.

Зависимость перенапряжения от pH в буферных растворах, найденная в настоящей работе, подтверждается также экспериментальными данными Иофа и Шнеерсон, которые исследовали процесс катодного выделения водорода из ацетатных буферных растворов. Согласно этим данным, при

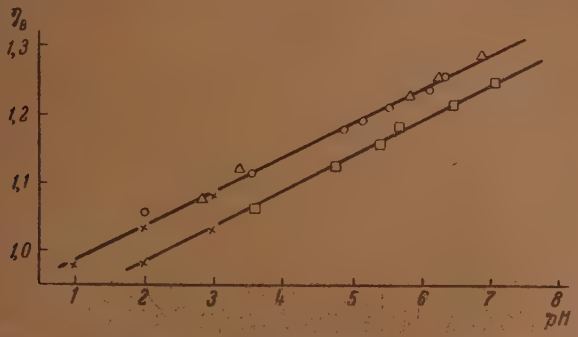


Рис. 4. Зависимость перенапряжения от pH раствора при плотности тока 10^{-4} А/см²: □ — растворы 0,01 M $K_3PO_4 + xM$ HCl; ○ — растворы 0,1 M $K_3PO_4 + xM$ HCl; △ — растворы 0,01 M K_3PO_4+0,3 M KCl+ xM HCl; × — растворы HCl + KCl

увеличении pH от 1,52 до 6,32 перенапряжение увеличивается на 0,235 V, или, в среднем, на 0,049 V при изменении pH на единицу. Это значение несколько ниже полученного нами, что, возможно, объясняется тем, что в опытах Иофа и Шнеерсон общая ионная концентрация раствора при увеличении pH уменьшалась.

Обсуждение результатов

Результаты измерения, приведенные на рис. 4, указывают на то, что во всех исследованных растворах перенапряжение подчиняется выраженной в уравнении (1) зависимости от состава раствора. Согласно этому уравнению перенапряжение должно меняться примерно на 0,058 V с изменением pH на единицу при постоянной общей концентрации ионов в растворе. Величина $\left(\frac{\partial \eta}{\partial \text{pH}}\right)_i$, найденная в настоящей работе, на 3—4 mV меньше. Это легко объясняется тем обстоятельством, что при переходе к более высоким значениям pH с ростом катодного потенциала растет и отрицательная величина ψ_1-потенциала.

Увеличение общей ионной концентрации в 10 раз при постоянном значении pH уменьшает отрицательное значение ψ_1-потенциала на 0,058 V и, следовательно, должно увеличивать перенапряжение примерно на такую же величину. Это также хорошо подтверждается проделанными измерениями.

Сохранение прямолинейного характера зависимости η—pH указывает на то, что во всем изучаемом интервале pH, вплоть до значения pH = 7,1, выделение водорода происходит только за счет разряда ионов гидроксония и что возможный разряд молекул воды или анионов кислых фосфорных солей, повидимому, мало сказывается на общей кинетике процесса. Это может быть объяснено действием отрицательного ψ_1-потенциала, ускоряющего первый процесс и замедляющего последние процессы.

Расчет, проведенный по формуле (6), подтверждает последний вывод. Абсолютное значение ψ_1, необходимое для расчета по этой формуле, можно ориентировочно оценить, сравнивая величину перенапряжения в нормальных растворах кислоты и щелочи. Наблюдаемое в этом случае различие в 0,050 V при одинаковой плотности тока [10] равно, согласно уравнениям (1) и (2), сумме ψ_1-потенциалов в этих растворах (если допустить, что константы A и A' в точности совпадают). Принимая, что в щелочном растворе ψ_1-потенциал примерно на 10 mV более отрицателен, чем в кислом, получаем для первого $\psi_1 = -0{,}03$ V, для второго $\psi_1 = -0{,}02$ V. Для нейтральных растворов, для которых катодный потенциал имеет значение, близкое к значениям в щелочных растворах, можно для растворов с общей концентрацией одновалентного электролита, равной 1 экв/л, также принять $\psi_1 = -0{,}03$ V. Пользуясь соотношением $\psi_1 = \mathrm{const} + \frac{RT}{F} \ln c$, получаем для растворов 0,33 и 0,03 экв/л приблизительные значения ψ_1, равные соответственно — 0,06 и 0,12 V.

Если пользоваться указанными значениями ψ_1-потенциала и значением $K = 7{,}5 \cdot 10^{-8}$ для второй константы диссоциации фосфорной кислоты, можно показать, что скорость выделения водорода, обусловленная разрядом молекул воды и ионов $H_2PO_4^-$ при pH = 7, во всех трех сериях измерений составляет менее 2% от общей скорости выделения водорода и поэтому не сказывается на общей кинетике реакции.

Заметного выделения водорода за счет разряда других доноров протонов, кроме ионов гидроксония, можно, повидимому, ожидать в растворах, в которых ψ_1-потенциал имеет малую величину (т. е. в концентрированных растворах) или, еще лучше, в растворах, в которых присутствуют положительно заряженные доноры протонов, концентрация которых около поверхности электрода увеличивается благодаря действию отрицательного ψ_1-потенциала. В ближайшее время нами будут опубликованы результаты измерения водородного перенапряжения в буферных растворах, содержащих ионы аммония, которые подтверждают высказанную мысль.

Результаты наших измерений опровергают распространенное после работы Боудена мнение о независимости перенапряжения от pH в буферных растворах. Четко выраженная зависимость водородного перенапряжения от концентрации водородных ионов указывает на то, что элементарная реакция, определяющая скорость всего процесса выделения водорода, безусловно протекает с участием водородных ионов. Было бы неправильно не считаться с влиянием концентрации этих ионов на скорость катодного выделения водорода, как это делается в некоторых теориях водородного перенапряжения.

Выражаем глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Выводы

1. Экспериментально получены кривые зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока на ртутном электроде в фосфатных буферных растворах в интервале pH от 2—3 до 7.

2. Показано, что величина перенапряжения при постоянной плотности тока зависит от pH и от общей ионной концентрации раствора. При увеличении pH на единицу перенапряжение возрастает на 0,053—0,054 V. Перенапряжение возрастает на такую же величину при десятикратном увеличении ионной концентрации раствора.

3. Полученные результаты показывают, что выделение водорода в слабокислых и нейтральных растворах подчиняется такой же зависимости, как и в кислых растворах.

4. Полученные результаты находятся в согласии с теорией водородного перенапряжения Фрумкина.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Кафедра электрохимии
Москва

Поступила
14. VI. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Herasymenko, Rec. Trav. Chim., **44**, 503, 1925.
2. F. Bowden, Trans. Far. Soc., **24**, 473, 1929.
3. С. Левина и В. Заринский, Журн. физ. хим., **9**, 621, 1937; **10**, 586, 1937.
4. F. Bowden a. J. Agar, Ann. Rep. Chem. Soc., **35**, 90, 1938; S. Glasstone, Textbook of Physical Chemistry, New York, 1946, p. 1019.
5. H. Eyring, S. Glasstone a. K. Laidler, Journ. Chem. Phys., **7**, 1053, 1939.
6. A. Frumkin, Acta Physicochim. URSS, **12**, 481, 1940.
7. В. Багоцкий, ДАН СССР, **58**, 1387, 1947.
8. A. Frumkin, Z. phys. Chem., **A 164**, 121, 1933.
9. П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Журн. физ. хим., **13**, 916, 1939.
10. З. Иофа и З. Печковская. ДАН СССР, **59**, 265, 1948.
11. З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. хим., **13**, 1105, 1939.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЯХ КРИОЛИТА С ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ

С. Карпачев, С. Ремпель, Е. Иордан

Электролиз расплавленных смесей криолита с окисью алюминия представляет большой интерес прежде всего потому, что этот процесс находит широкое применение в технике для получения алюминия.

Несмотря на это, процессы, протекающие при электролизе расплавленных смесей криолита с глиноземом, в настоящее время еще недостаточно изучены. Например, даже неизвестно, какие, собственно, ионы разряжаются на аноде при электролизе. Для того чтобы пополнить сведения об этом интересном процессе, нами было предпринято изучение зависимости анодного потенциала от плотности тока.

Методика

Аппаратура, в которой производились измерения, изображена на рис. 1.

На этом рисунке *1* — графитовая пробирка, в которой помещался расплавленный электролит. Эта пробирка служила катодом; *2* — угольная пробирка с прорезами *3*. Ее назначение состояло в том, чтобы помешать доступу к аноду растворенного в электролите алюминия; *4* — угольный анод; *5* — нихромовый стержень, подводящий ток к аноду. Связь нихромового стержня с угольным анодом осуществлялась при помощи нарезки; *6*—вспомогательный угольный электрод, по отношению к которому измерялся потенциал анода 4.

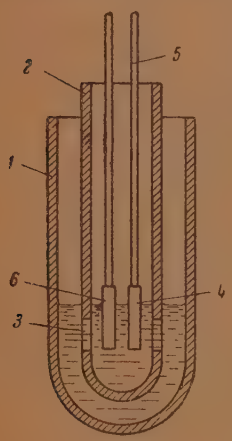


Рис. 1

Вспомогательный электрод являлся также анодом, и нагружался током постоянной силы. Последнее обстоятельство и обеспечивало постоянство его потенциала. Для того чтобы не измерять омическое падение напряжения в нихромовых стержнях, подводящих ток к угольным электродам, и в контактах угольных электродов с нихромовыми стержнями, мы поступали следующим образом. К потенциометру мы присоединяли платиновые проволочки, которые прикреплялись к верхним частям угольных электродов (эти проволочки на рис. 1 не показаны).

Графитовая пробирка *1* помещалась в электрическую печь сопротивления, внутри нее располагалась внутренняя пробирка *2* и загружался электролит. После расплавления электролита и достижения нужной температуры в расплавленный электролит погружались угольные электроды. Нихромовые стержни в верхней своей части жестко связывались с изолированным с поверхности толстым железным стержнем. Это позволяло во время опыта иметь все время одно и то же взаимное расположение угольных электродов.

Для каждого тока, текущего через анод *4*, измерялась разность потенциалов между анодом и вспомогательным электродом. Таким образом, мы могли только выяснить характер зависимости перенапряжения от плот-

ности тока и не имели возможности определить абсолютную величину перенапряжения.

Сопротивление угольного анода ввиду его небольшой длины было мало и им вполне было можно пренебречь. Сопротивление электролита определялось следующим образом. В опытах анод располагался в центре внутренней пробирки, а вспомогательный электрод располагался несколько эксцентрично; расстояние между их осями измерялось. Вычислялось сопротивление слоя электролита, заключенного между анодом и цилиндрической поверхностью, радиус которой был равен расстоянию от оси анода до оси вспомогательного электрода. Глубина слоя принималась равной глубине погружения электродов. Значения удельной электропроводности расплавленного криолита были взяты из литературы [1].

Вычисленная таким образом величина сопротивления несколько колебалась от опыта к опыту и составляла в среднем около 0,1 Ω.

Для составления электролита были использованы технические криолит и окись алюминия, применяемые в алюминиевой промышленности. Следует заметить, что алюминиевая промышленность пользуется довольно чистым сырьем. Использование же более чистых реактивов не имело смысла, так как благодаря способности расплавленного криолита растворять различные металлические окислы электролит всегда несколько загрязняется за счет соприкосновения с угольной и графитовой пробирками и угольными электродами.

Результаты измерений

В описанной выше аппаратуре было прежде всего исследовано анодное перенапряжение в расплавленном криолите без добавки окиси алюминия; при этом, однако, некоторое количество последней присутствовало в электролите, так как технический криолит всегда содержит некоторое количество окиси алюминия.

Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Здесь, как и во всех последующих таблицах, через I и i обозначены соответственно ток и плотность тока. Через E обозначена разность потенциалов между анодом и вспомогательным электродом за вычетом омического падения потенциала в электролите.

Таблица 1

I mA	i $\frac{mA}{см^2}$	E V
46	29,3	0,977
60	38,2	0,876
84	53,5	0,786
101	64,3	0,721
160	982	0,533
200	127	0,446
260	165	0,354
330	210	0,317
410	231	0,250
530	337	0,135
645	410	0,25
800	510	—0,112

Примечания: 1. Глинозем к расплавленному криолиту специально не добавлялся. 2. Ток, текущий через вспомогательный электрод 0,65 А. 3. Температура опыта 1030°С

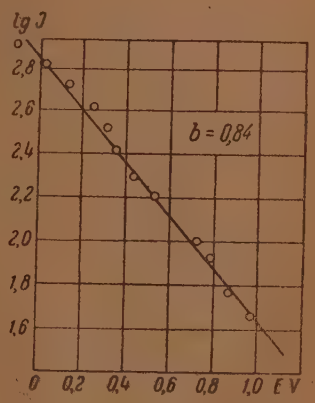


Рис. 2

Зависимость разности потенциалов E между анодом и вспомогательным электродом от логарифма плотности тока представлена на рис. 2. Как легко видеть из графика, зависимость анодного потенциала от плотности тока в широком интервале изменения плотности тока довольно хорошо описывается логарифмическим законом

$$E = a + b \lg i,$$

где a и b — не зависящие от плотности тока величины. При этом $b = 0{,}84$.

Для того чтобы выяснить влияние алюминия, растворенного в расплавленном электролите, на зависимость анодного потенциала от плотности тока, опыт был повторен в тех же условиях, только к расплавленному электролиту (во внутреннюю пробирку) был добавлен в достаточном количестве металлический алюминий. Результаты этого опыта даны в табл. 2

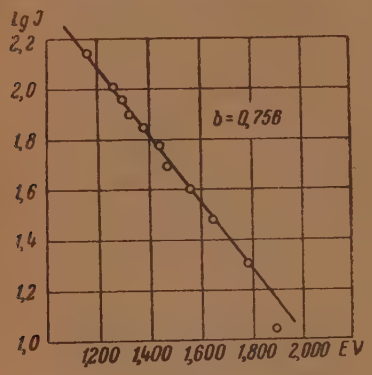


Рис. 3

Таблица 2

I mA	$i \frac{mA}{см^2}$	EV
11	7	1,895
20	12,7	1,784
30	19,1	1,650
40	25,4	1,558
50	31,8	1,476
60	38,2	1,440
70	44,6	1,377
80	50,8	1,325
90	57,3	1,296
100	63,7	1,270
140	88,8	1,160

Примечания: 1. Окись алюминия к расплавленному электролиту специально не добавлялась. 2. К расплавленному электролиту был в достаточном количестве добавлен металлический алюминий. 3. Сила тока, текущего через вспомогательный электрод, 0,28 А. 4. Температура опыта 1050°С

Зависимость анодного потенциала от логарифма плотности тока представлена для этого опыта на рис. 3.

Коэффициент b оказался в этом случае равным 0,76. Таким образом, можно считать установленным, что присутствие в расплавленном электролите растворенного алюминия не оказывает существенного влияния на величину коэффициента b.

В связи с этим обстоятельством последующие опыты производились без внутренней угольной пробирки.

Эти опыты имели целью выяснить влияние содержания окиси алюминия в расплавленном электролите на изменение анодного потенциала с плотностью тока. Результаты приведены в табл. 3.

Зависимость анодного потенциала от логарифма плотности тока представлена на рис. 4. Коэффициент b перед логарифмом плотности тока оказался в этом случае равным 0,82, т. е. практически таким же, как и в опытах, где окись алюминия к расплавленному криолиту не добавлялась. Этого можно было ожидать. Влияние содержания окиси алюминия на величину коэффициента b могло бы быть обусловлено концентрационной поляризацией, однако последняя, вероятно, даже в криолите без специальной добавки окиси алюминия весьма слабо выражена из-за присутствия в нем заметных количеств окиси алюминия.

Для выяснения влияния природы анода нами был поставлен эксперимент с графитовым анодом. Результаты приведены в табл. 4.

Зависимость анодного потенциала от плотности тока представлена на рис. 5, из которого видно, что изменения потенциала анода, так же как и в предыдущих случаях, пропорциональны изменению логарифма плотности тока. Однако коэффициент пропорциональности здесь имеет существенно меньшее значение. Коэффициент b в случае графитового анода оказался равным 0,35.

Для того чтобы сравнить приведенные выше результаты с тем случаем, когда отсутствует возможность протекания окислительных про-

Таблица 3

I mA	$i \frac{mA}{см^2}$	EV
70	44,6	0,816
100	63,7	0,759
150	95,7	0,624
250	159	0,324
350	228	0,176
450	287	0,128
550	350	0,88
700	446	0,52

Примечания: 1. К расплавленному криолиту добавлена окись алюминия в количестве 20% (вес.). 2. Сила тока, текущего через вспомогательный электрод, 3 А. 3. Температура опыта 1070°С

Таблица 4

I mA	$i \frac{mA}{см^2}$	EV
20	12,7	0,646
50	31,8	0,668
100	63,7	0,431
150	95,7	0,377
200	127	0,330
300	191	0,265
400	255	0,224
500	318	0,191
700	446	0,145
800	508	0,120
950	605	0,104
1500	957	0,033
2000	1280	—0,024

Примечания: 1. К расплавленному криолиту добавлена окись алюминия в количестве 20% (вес.). 2. Анод — графит. 3. Ток, текущий через вспомогательный электрод, 3 А. 4. Температура опыта 1060°С

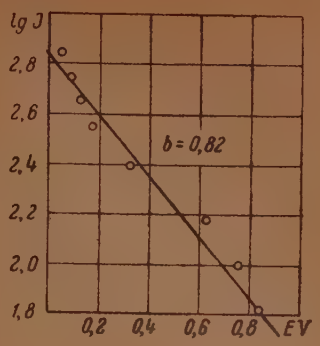


Рис. 4

цессов, нами была исследована зависимость от плотности тока потенциала платинового анода. Результаты этого опыта помещены в табл. 5.

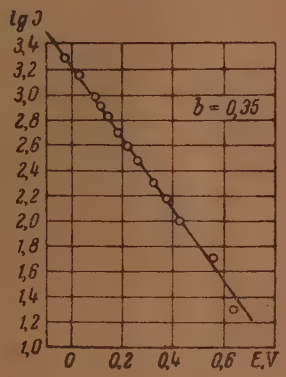


Рис. 5

В этом эксперименте поправка на омическое падение напряжения в электролите не вводилась, в связи с этим здесь E — фактически измеренная разность потенциалов между анодом и вспомогательным электродом.

Из рис. 6 видно, что перенапряжение на платине меняется по логарифмическому закону; коэффициент b равен 0,27.

Как уже указывалось выше, поправка на величину омического падения напряжения в этом аноде и в электролите в данном опыте не принималось во внимание ввиду ее незначительности. За этот счет величина измеренной разности потенциалов для тока 99 mA может измениться самое большее на 15 mA, что не окажет существенного влияния на величину интересующего нас коэффициента перед логарифмом силы тока.

Обсуждение результатов

По данным Твердовского, при технических плотностях тока $\left(\sim 1 \frac{A}{см^2}\right)$ анодные газы примерно на 85% состоят из углекислоты, в то время как согласно равновесию в этих условиях окисление углерода должно проте-

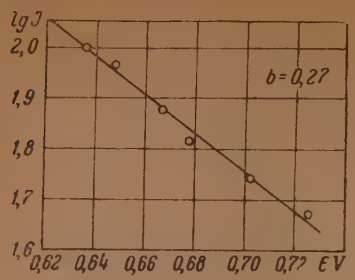


Рис. 6

Таблица 5

I mA	EV
47	0,726
55	0,702
65	0,678
75	0,667
92	0,648
99	0,636

Примечания: 1. Электролит—криолит — без специальной добавки окиси алюминия 2. Анод — платиновая проволока диаметром 1 мм, глубина погружения в электролит 1 см. 3. Температура опыта 1100°С. 4. Сила тока через вспомогательный электрод 3,1 А

кать с образованием почти чистой окиси углерода. Таким образом, газовая смесь, образующаяся на аноде, по своему составу далека от равновесия. Однако самый факт обогащения анодных газов углекислотой, как это легко показать, не может играть существенной роли в образовании перенапряжения.

Если воспользоваться значениями констант равновесия [1] для реакций $C + O_2 \rightleftarrows CO_2$ и $C + O_2 \rightleftarrows 2CO$ при температуре наших опытов и подсчитать термодинамически величину деполяризации, обусловленную окислением угля до CO и CO_2, то оказывается, что окисление до CO уменьшит анодный потенциал примерно на 1,14 V. Сгорание же угля до CO_2 обеспечит понижение анодного потенциала примерно на 10 V. Следовательно, появление в анодных газах CO_2 вместо CO может вызвать повышение анодного потенциала максимум на 0,14 V, что существенно меньше тех изменений анодного потенциала, которые нами наблюдались.

Величина $\frac{2,3RT}{F}$ при температуре 1000° С составляет 0,24. Значение же коэффициента перед логарифмом плотности тока получается на угле равным в среднем 0,8, т. е. зависимость анодного потенциала E от плотности тока i описывается уравнением

$$E = a + 3,3\frac{2,3 \cdot RT}{F}\lg i.$$

Обращает на себя внимание большая величина коэффициента b. На первый взгляд кажется, что такую величину коэффициента b естественнее объяснить замедленностью собственно акта разряда, чем замедленностью окисления углерода или других каких-либо процессов. Однако сказать что-нибудь определенное по этому вопросу в настоящее время затруднительно в связи с тем, что процесс электролиза расплавленных смесей криолита с окисью алюминия еще очень слабо изучен. Не исключена возможность, что в случае угольного анода надо считаться с уменьшением фактической поверхности анода, которое может иметь место при возрастании плотности тока за счет понижения способности электролита смачивать уголь.

Интересно заметить, что в случае графитового анода коэффициент b существенно меньше; как указывалось выше, он равен 0,35.

В случае платины $b = 0,27$. Таким образом, коэффициенты b в случае платины и графита близки друг к другу; это как будто указывает на то, что перенапряжение на графите не связано с замедленностью протекания процессов окисления. Однако однозначного заключения высказать нельзя, так как различные по физической сущности механизмы перенапряжения могут давать одну и ту же численную величину коэффициента b. На основании характера кривой потенциал — плотность тока решить вопрос о меха-

низме перенапряжения, конечно, нельзя. Для решения этой задачи необходимо проведение ряда специальных исследований.

Выводы

1. Исследовано анодное перенапряжение в расплавленных смесях криолита с окисью алюминия на угольных, графитовых и платиновых анодах.

2. Показано, что анодный потенциал в зависимости от плотности тока меняется по уравнению $E = a + b \lg i$. Определены численные значения коэффициентов b для всех исследовавшихся случаев.

Уральский филиал Академии Наук СССР
Институт химии и металлургии
Лаборатория электрохимии
Свердловск

Поступила
23.VI.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. I. W. Mellor. Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. 5, 1930.

ПРЕДЕЛЬНЫЙ ТОК, КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ

Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов

Теория диффузии в размешиваемом растворе, развитая Левичем [1], дает следующее выражение для предельной плотности тока на вращающемся дисковом электроде*

$$i_{\text{пр}} = \left(1 + \frac{z_1}{z_2}\right) D_1\, nF \frac{C_1}{1{,}61 \cdot D^{1/3}\, \nu^{1/6}\, \omega^{-1/2}}. \qquad (1)$$

В том случае, когда диффундирующая частица не несет заряда или если диффундирует ион, но этот ион находится в растворе в присутствии избытка одноименных ионов, то уравнение принимает следующий вид**

$$i_{\text{пр}} = D_1\, nF \frac{C_1}{1{,}61 \cdot D_1^{1/3}\, \nu^{1/6}\, \omega^{-1/2}}, \qquad (2)$$

где n—число электронов, участвующих в электрохимической реакции, F—число Фарадея, ν — кинематическая вязкость жидкости (для воды при 20° С принимаем равной 10^{-2} см^2/сек), ω — угловая скорость вращения, равная $2\pi m$, где m—число оборотов дискового электрода в секунду, C_1—концентрация диффундирующих ионов в середине раствора в молях на см^3, D_1— коэффициент диффузии этих ионов, D — эффективный коэффициент диффузии электролита, z_1 и z_2— валентности обоих ионов.

В предыдущей работе [2] мы показали, что сделанное на основании этой теории вычисление абсолютных значений предельной плотности тока дает результаты, которые хорошо согласуются с нашими опытными данными. Также хорошо согласуется с теорией Левича найденная нами пропорциональность между силой предельного тока и скоростью вращения электрода в степени $^1/_2$. Объектом нашего исследования была реакция катодного восстановления растворенного кислорода.

В настоящей работе производится дальнейшая проверка уравнения Левича для предельного тока на вращающемся дисковом электроде. Особый интерес в этом отношении представляет зависимость предельного тока от коэффициента диффузии, которая различна в разных теориях. Как легко видеть из уравнения (2), теория Левича требует, чтобы величина предельного тока была пропорциональна коэффициенту диффузии в степени $^2/_3$. В отличие от этого по теории Нернста величина предельного тока должна быть пропорциональна коэффициенту диффузии в первой степени. Это характерное отличие теории Левича от теории Нернста является следствием того, что согласно Левичу толщина диффузионного слоя зависит от коэффициента диффузии:

$$\delta = 1{,}61 \cdot D_1^{1/3}\, \nu^{1/6}\, \omega^{-1/2}, \qquad (3)$$

тогда как по Нернсту δ не зависит от D_1.

---

* В соответствующей формуле, приведенной в статье Левича [1], имеются опечатки, которые здесь исправлены.

** В нашей предыдущей работе в формуле (2) во время печатания выпали некоторые цифры в показателях степени.

Так как в литературе нет данных, которые можно было бы в этом случае использовать для количественного расчета, мы произвели соответствующие измерения.

Зависимость величины предельного тока от коэффициента диффузии

С целью исследования зависимости предельного тока от коэффициента диффузии мы измеряли величину предельного тока по иону водорода и сопоставляли ее с величиной предельного тока по кислороду.

Диффузия ионов водорода была избрана нами в качестве объекта для проверки по двум причинам. Во-первых, коэффициент диффузии ионов водорода сильно отличается от коэффициента диффузии исследованного нами раньше растворенного кислорода; это дало возможность проверить зависимость более точно. Во-вторых, представлялось целесообразным проверить справедливость теории Левича не только для случая диффузии нейтральных частиц, как это имело место в предыдущей работе, но и для случая диффузии ионов.

Опыты производились на медном амальгамированном электроде. Электролитом служила $2 \cdot 10^{-3}$ N соляная кислота с добавкой хлористого калия, концентрация которого равнялась 0,1 N. Сосуд имел емкость 3 л. Электродом сравнения служил каломельный полуэлемент. Скорость вращения медного электрода изменялась от 1,5 до 12 об/сек. Измерения производились при 18° С. Остальные условия опытов были такие же, как в предыдущей работе [2].

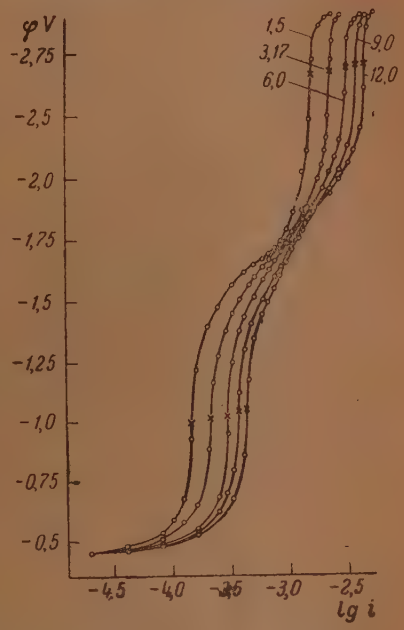


Рис. 1. Поляризационные кривые катодного восстановления кислорода и разряда ионов водорода в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ N HCl + 0,1 N KCl

Полученные поляризационные кривые приведены на рис. 1. Эти кривые были сняты при атмосферном давлении 754 мм Hg. Поскольку растворенный кислород не удалялся предварительно из электролита, на поляризационных кривых получились две волны. Первая (нижняя) волна соответствует реакции восстановления кислорода до перекиси водорода, вторая — реакции разряда ионов водорода. Промежуточная волна, соот-

Таблица 1

m об/сек	$i_{пр}^{H^+}$ А/см² Эксперим. × 10⁵	$i_{пр}^{O_2}$ А/см² Эксперим. × 10⁵	$K \cdot i_{пр}^{O_2}$	$\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}$	$\frac{i_{пр}^{H^+}}{K \cdot i_{пр}^{O_2}}$	$\left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)$
1	2	3	4	5	6	7
1,5	140,7	14,46	55,6		2,52	
3,17	201,0	20,98	81,2		2,48	
6,0	273,4	29,14	112,0	3,76	2,44	2·42
9,0	340,7	35,76	137,7		2,47	
12,0	386,9	41,91	161,3		2,39	

ветствующая реакции восстановления кислорода до воды, почти незаметна.

Результаты расчетов, произведенных на основании этих кривых, приведены в табл. 1. В третьем столбце табл. 1 приведены величины предельного тока по кислороду $i_{пр}^{O_2}$, соответствующие точкам перегиба первой волны. Величины предельного тока по иону водорода $i_{пр}^{H^+}$, определенные по точкам перегиба второй (верхней) волны, приведены во втором столбце этой же таблицы.

В соответствии с уравнением (2) при постоянных скоростях вращения электрода и вязкости жидкости должно иметь место следующее соотношение:

$$\left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)^{2/3} = \frac{i_{пр}^{H^+}}{i_{пр}^{O_2}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{H^+}} \cdot \frac{n_{O_2}}{n_{H^+}}; \quad \left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)^{2/3} = \frac{i_{пр}^{H^+}}{i_{пр}^{O_2}} \cdot \frac{2 \cdot 6 \cdot 10^{-7} \cdot 2}{2 \cdot 10^{-6} \cdot 1} =$$

$$= \frac{i_{пр}^{H^+}}{3{,}85\, i_{пр}^{O_2}}; \quad \left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)^{2/3} = \frac{i_{пр}^{H^+}}{K \cdot i_{пр}^{O_2}}.$$

Так как ион водорода участвует также и в реакции восстановления кислорода, то для получения значения предельного тока второй реакции вычитать величину предельного тока первой реакции из значения предельного тока верхней волны в данном случае не надо.

Величины $\frac{i_{пр}^{O_2} C_{H^+} n_{H^+}}{C_{O_2} n_{O_2}}$, обозначенные через $K \cdot i_{пр}^{O_2}$ и равные $3{,}85\, i_{пр}^{O_2}$, приведены в 4-м столбце табл. 1.

В 5-м столбце табл. 1 приведено значение $\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}$. Коэффициент диффузии ионов водорода D^{H^+} был вычислен при помощи следующей формулы:

$$D = \frac{RT}{zF} u, \text{ при } 20^\circ\ D^{H^+} = 2{,}52 \cdot 10^{-2} u. \qquad (4)$$

Здесь z — валентность иона, u — абсолютная подвижность иона при бесконечном разбавлении.

Вычисления производились на основании величины подвижности, взятой из работы Лонгсворта [3]. Согласно этим наиболее точным данным подвижность uF иона водорода в бесконечно разбавленном растворе соляной кислоты в присутствии 0,1 N хлористого калия при 25° С равна: $uF = 314\ \Omega^{-1}$ см². Для наших опытов, которые производились при 18° С, $uF = 285\ \Omega^{-1}$см² *. Поэтому для D^{H^+} в соответствии с формулой (4) получаем:

$$D^{H^+} = 2{,}60 \cdot 285 \cdot 10^{-7} = 7{,}41 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Коэффициент диффузии растворенного кислорода в 0,1 N растворе КС. при 18° С принят равным $1{,}97 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. В результате, для $\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}$ получаем $\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}} = \frac{7{,}41 \cdot 10^{-5}}{1{,}97 \cdot 10^{-5}} = 3{,}76$ и $\left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)^{2/3} = 2{,}42$.

---

* Точнее было бы брать подвижность не при бесконечном разбавлении, а при концентрации, промежуточной между концентрацией в объеме раствора и концентрацией при бесконечном разбавлении. Однако, так как концентрация кислоты равна всего лишь $2 \cdot 10^{-3}$ N, различие в значениях подвижности в данном случае не существенно.

Как видно из табл. 1, значения $\frac{i_{пр}^{H^+}}{K \cdot i_{пр}^{O_2}}$, в полном согласии с теорией Левича, лежат очень близко к значению $\left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)^{2/3}$, а не к значению $\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}$, как это имело бы место в случае правильности теории Нернста.

Таблица 2

m об/сек	δ экспер. $\times 10^3$	δ теорет. $\times 10^3$
1,5	10,16	10,31
3,17	7,15	7,11
6,0	5,24	5,16
9,0	4,20	4,22
12,0	3,71	3,67

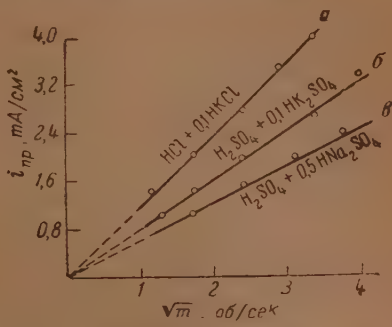


Рис. 2. Зависимость величины предельного тока разряда ионов водорода от корня квадратного из скорости вращения электрода

В 3-м столбце табл. 2 приведены значения толщины диффузионного слоя δ для случая диффузии ионов водорода, рассчитанные по уравнению (3). Во втором столбце этой же таблицы даны значения δ, найденные экспериментально. Из табл. 2 видно, что экспериментальные значения довольно близки к вычисленным теоретически.

Интересно сопоставить величины δ для случая диффузии иона водорода с соответствующими значениями для случая диффузии кислорода. Так, вычисленная по уравнению (3) толщина диффузионного слоя для ионов H^+ при скорости вращения электрода 6 об/сек равна $5{,}16 \cdot 10^{-3}$ см. Для этой же скорости вращения в случае диффузии растворенного кислорода δ равна $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ см. Таким образом, для диффузии кислорода δ примерно в полтора раза меньше, чем для диффузии ионов H^+. Это соотношение сохраняется при различных скоростях вращения электрода.

Величины предельного тока по иону водорода, соответствующие кривым рис. 1, в зависимости от корня квадратного из числа оборотов электрода в секунду приведены на рис. 2 (кривая *а*). Экспериментальные значения отмечены кружками, вычисленные теоретически — прямой линией. Из рисунка видно, что требуемая теорией зависимость между величиной предельного тока и скоростью вращения электрода хорошо выполняется на опыте.

Таким образом, проверка теории Левича с точки зрения определения наиболее характерной величины — коэффициента диффузии — приводит к заключению о безупречности теории. Это дает возможность применять метод вращающегося дискового электрода для практического использования в разных целях, в частности для определения коэффициентов диффузии.

Определение коэффициентов диффузии

Точных и вместе с тем удобных методов прямого экспериментального определения коэффициентов диффузии пока не существует. Поэтому в случае ионов коэффициенты диффузии вычисляются обычно с помощью формулы (4). Точность вычисленного значения коэффициента диффузии будет, таким образом, целиком зависеть от той точности, с которой определена величина подвижности. Поскольку в большинстве практически встречающихся случаев в электролите содержится избыток посторонних солей,

в формулу (4) необходимо подставлять значение подвижности для данного состава раствора. Однако точное определение подвижности ионов как функции состава раствора оказывается задачей весьма затруднительной, так как требует постановки комбинированных опытов по измерению электропроводности и чисел переноса. Удовлетворительной же теории, позволяющей количественно учесть влияние добавок солей, еще не создано. Теория, развитая Бенневитцем, Вагнером и Кюхлером [4], как показали опыты Лонгсворта, подтверждается на опыте лишь качественно. Так, например, согласно этой теории подвижность иона водорода в растворе: бесконечно разбавленная HCl + 0,1 N KCl должна быть меньше, чем в 0,1 N растворе соляной кислоты, на 24,79 $\frac{\Omega^{-1}\,\text{см}^2}{\text{экв}}$. Опыты же Лонгсворта показывают уменьшение подвижности лишь на 10,96 $\frac{\Omega^{-1}\,\text{см}^2}{\text{экв}}$. Таким образом, пользование формулой (4) оказывается не всегда возможным, поэтому создание точного и удобного метода определения коэффициента диффузии представляет несомненный интерес.

Так как наши экспериментальные данные подтвердили правильность формулы Левича для случая вращающегося дискового электрода, то разработанной методикой можно воспользоваться для определения коэффициентов диффузии. Можно показать, что точность этого метода будет выше чем аналогичного, получившего в последнее время широкое распространение полярографического метода. В самом деле, коэффициент диффузии, вычисляемый в полярографии при помощи уравнения Ильковича, определяется следующим выражением:

$$D_1 = 2{,}56\,\frac{i_{\text{пр}}^2}{\left(n\cdot F\cdot C_1\cdot m^{2/3}\,t^{1/6}\right)^2}, \tag{5}$$

где m — масса ртути, вытекающей в одну секунду, t — период капания.

В соответствии с формулой (2), даваемой теорией Левича, коэффициент диффузии равен:

$$D_1 = 2{,}06\,\frac{i_{\text{пр}}^{3/2}}{\left(n\cdot F\cdot C_1\,\omega^{1/2}\,\nu^{-1/6}\right)^{3/2}}. \tag{6}$$

Ошибка в экспериментальном определении величины предельного тока в случае пользования формулой (6) скажется на точности величины D_1 в меньшей степени, чем в случае вычисления по уравнению (5). Так как в полярографических измерениях ошибка в значении предельного тока достигает обычно 3—4%, то ошибка в значении коэффициента диффузии будет величиной порядка 6—8%. В наших опытах на медном амальгамированном электроде значения предельного тока, найденные экспериментально, отличаются от теоретических лишь на 2—3%. Следовательно, коэффициент диффузии, вычисленный по формуле (6), будет определен с точностью 3—4%.

В качестве примера применения нашей методики мы произвели определение коэффициентов диффузии иона водорода в растворах

а) $10^{-3}\,M\,H_2SO_4 + 0{,}05\,M\,K_2SO_4$,

б) $10^{-3}\,M\,H_2SO_4 + 0{,}25\,M\,Na_2SO_4$.

Для этих составов электролита соответствующих значений коэффициентов диффузии мы в литературе не нашли.

Для определения величин предельного тока нами были сняты поляризационные кривые на медном амальгамированном электроде в интервале

скоростей вращения от 1,5 до 18 об/сек. Полученные кривые изображены на рис. 3 и 4. Кривые рис. 3 относятся к раствору с добавкой 0,05 M K_2SO_4, кривые рис. 4 — к раствору с добавкой 0,25 M Na_2SO_4.

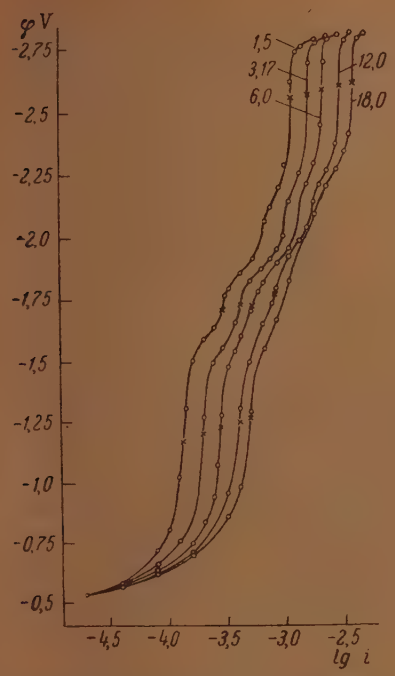


Рис. 3. Поляризационные кривые в растворе 10^{-3} M $H_2SO_4 + 0{,}05$ M K_2SO_4 при скоростях вращения электрода от 1,5 до 18 об/сек

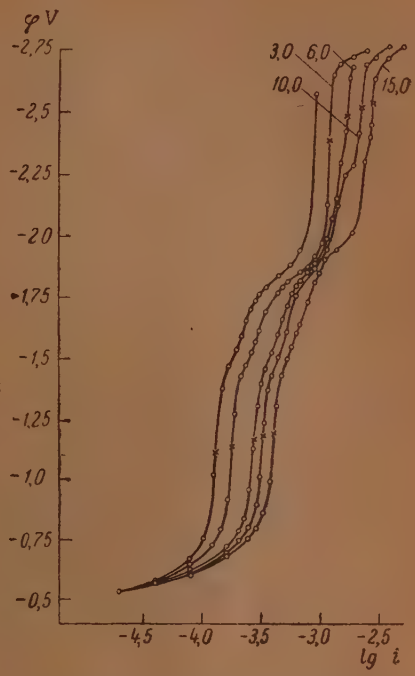


Рис. 4. Поляризационные кривые в растворе 10^{-3} M $H_2SO_4 + 0{,}25$ M Na_2SO_4 при скоростях вращения электрода от 3 до 15 об/сек

Как видно из этих рисунков, на поляризационных кривых явно заметны две промежуточные волны. Первая промежуточная волна, которая довольно резко выражена на кривых рис. 3, несомненно соответствует реакции восстановления кислорода до воды, так как величина предельного тока для этой волны в два раза больше, чем соответствующая величина для реакции восстановления кислорода до перекиси водорода.

Верхняя волна соответствует реакции выделения водорода. Величины предельного тока по иону водорода, соответствующие точкам перегиба верхней волны, приведены во 2-м и 4-м столбцах табл. 3. В 3-м и 5-м столбцах табл. 3 приведены значения коэффициента диффузии, вычисленные по формуле (6) с помощью этих величин предельного тока.

Как видно из табл. 3, среднее значение коэффициента диффузии ионов H^+ в растворе 10^{-3} M $H_2SO_4 + 0{,}05$ M K_2SO_4 равно $4{,}2 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, а в растворе 10^{-3} M $H_2SO_4 + 0{,}25$ M Na_2SO_4 — $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Приведенное выше значение коэффициента диффузии ионов H^+ в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ N HCl + 0,1 N KCl равно $7{,}4 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Таким образом, в 0,25 M растворе Na_2SO_4 подвижность водорода почти в три раза меньше, чем в 0,1 N растворе KCl.

Тот факт, что ионы водорода имеют меньшую подвижность в присутствии ионов SO_4^{--}, чем в присутствии ионов Cl^-, объясняется, повидимому, тем, что в присутствии сульфата имеет место образование иона HSO_4^-.

На рис. 2 значения предельного тока по иону водорода, соответствующие кривым рис. 3 и 4, отложены в зависимости от корня квадратного из скорости вращения электрода (кривые *б* и *в*). На этом же рисунке приведена кривая, полученная в растворе с добавкой хлористого калия (кривая *а*).

Таблица 3

m об/сек	0,05 *M* K_2SO_4		0,25 *M* Na_2SO_4	
	$i_{пр}$ А/см²×10⁶	D см²/сек×10⁶	$i_{пр}$ А/см²×10⁶	D см²/сек×10⁵
1,5	98	4,39	—	—
3,0	—	—	100	2,63
3,17	138	4,16	—	—
6,0	185	4,14	145	2,74
10,0	—	—	192	2,92
12,0	258	3,95	—	—
15,0	—	—	229	2,80
18,0	331	4,33	—	—
		Среднее 4,19		Среднее 2,77

Как видно из рис. 2, во всех трех случаях прямая пропорциональность между величиной предельного тока и корнем квадратным из скорости вращения электрода выполняется одинаково хорошо.

Концентрационная поляризация

На основании диффузионной теории можно не только вычислить величину предельного тока, но и рассчитать всю кривую концентрационной поляризации. Для процессов, протекающих при потенциалах, близких к обратимому (по отношению к раствору у поверхности электрода), уравнение концентрационной поляризации имеет, как известно, следующий вид:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{nF}\ln\left(1-\frac{i}{i_{пр}}\right). \qquad (7)$$

Для случая, когда процесс протекает при большом перенапряжении, как, например, при ионизации кислорода, уравнение концентрационной поляризации может быть выведено следующим образом. Согласно теории замедленного разряда, для случая мономолекулярной реакции плотность тока в присутствии постороннего электролита определяется следующим выражением [5]:

$$i = K_1 C_1 C^{-\frac{\alpha\varphi nF}{RT}},$$

где $1 > \alpha > 0$, K_1 — константа.

Отсюда

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha nF}\ln C_1 - \frac{RT}{\alpha nF}\ln i + \text{const}. \qquad (8)$$

Следовательно, изменение электродного потенциала, получающееся в результате изменения концентрации от C_1 до C_0 при постоянной плотности тока должно равняться

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{C_0}{C_1}.$$

Поскольку, согласно диффузионной теории, для дискового электрода имеет место соотношение $\frac{C_0}{C_1} = 1 - \frac{i}{i_{пр}}$, то для уравнения концентрационной поляризации получаем следующее выражение:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{пр}}\right). \qquad (9)$$

Таким образом, коэффициент перед логарифмом в уравнении (9) оказывается равным наклону кривой перенапряжения данного процесса.

Применим это уравнение для расчета концентрационной поляризации при процессе катодного восстановления растворенного кислорода с образованием перекиси водорода. Эта реакция, как было установлено Н. Томашовым [6], мономолекулярна по кислороду. Поэтому для φ можно написать следующее выражение:

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha nF} \ln [O_2] + \frac{2RT}{\alpha nF} \ln [H^+] - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i + \text{const}.$$

Как видим, это уравнение имеет несколько более сложный вид, чем уравнение (8). Однако вследствие того, что применявшийся нами электролит содержал избыток кислоты, выражение для концентрационной поляризации может быть написано в такой же простой форме, как и уравнение (9). Действительно, при избытке кислоты концентрацию $[H^+]$ вблизи поверхности электрода можно считать постоянной и не зависящей от плотности тока. Следовательно, $\Delta\varphi$ будет равно

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{[O_2]_0}{[O_2]}.$$

Отсюда ясно, что величина концентрационной поляризации будет и в этом случае определяться уравнением (9).

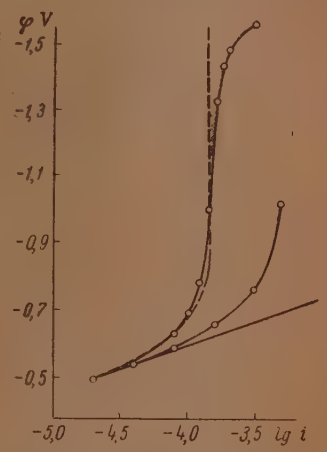


Рис. 5. Теоретическая (пунктирн.) и опытная (сплошн.) поляризационные кривые, соответствующие скорости вращения электрода 1,5 об/сек

Мы произвели расчет поляризационной кривой для скорости вращения электрода, равной 1,5 об/сек. Очевидно, что в нашем случае экспериментальной кривой перенапряжения можно считать тот участок, где поляризационные кривые для различных скоростей вращения сливаются в одну. Кривая перенапряжения имеет в нашем случае наклон 0,15 V. Экспериментальное значение предельного тока для скорости вращения 1,5 об/сек равно $14{,}6 \cdot 10^{-5}$ А/см². Таким образом уравнение (9) принимает для данного случая следующий вид:

$$\Delta\varphi = -0{,}15 \lg\left(1 - \frac{i}{14{,}6 \cdot 10^{-5}}\right). \qquad (10)$$

Рассчитанная поляризационная кривая приведена на рис. 5 (пунктирная). Значения $\Delta\varphi$, вычисленные по уравнению (10), откладывались от кривой перенапряжения (прямая). На этом же рисунке нанесена поляризационная кривая, найденная экспериментально (сплошная). Из рисунка видно, что между рассчитанной и экспериментальной кривой имеется хорошее согласие, что может служить подтверждением диффузионной теории.

В связи с этим следует упомянуть работу Коутса [7], который рассчитал поляризационную кривую для реакции разряда ионов водорода, поль-

зуясь уравнением (7). Оказалось, что между теоретической и экспериментальной кривыми имеется значительное расхождение. Коутс объясняет это расхождение тем, что газообразный водород, выделявшийся в его опытах, путем перемешивания раствора изменял силу тока. Так как количество выделявшегося водорода возрастало с увеличением силы тока, то это, по мнению автора, и вызвало отклонение экспериментальной кривой от теоретической.

Ясно, что объяснение Коутса ошибочно. Если поляризационные кривые, полученные в наших опытах, где никакого выделения газообразного водорода не происходило, сопоставить с кривыми, рассчитанными по уравнению (7), то получится расхождение точно такого же характера, как и полученное Коутсом. Не подлежит сомнению, что расхождение, обнаруженное Коутсом, является следствием неправильного применения уравнения (7) к исследованию необратимой реакции.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за интерес к работе.

Выводы

1. Измерены значения предельного тока для реакции разряда ионов водорода и реакции ионизации растворенного кислорода в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ N HCl + 0,1 N KCl.

Установлено, что в согласии с теорией Левича величина предельного тока изменяется прямо пропорционально коэффициенту диффузии в степени $^2/_3$. Величины предельного тока, найденные экспериментально, совпадают с вычисленными теоретически с точностью 2—3%.

2. Измерены величины предельного тока для реакции разряда ионов водорода в растворах 10^{-3} M H_2SO_4 + 0,05 M K_2SO_4 и 10^{-3} M H_2SO_4 + + 0,25 M Na_2SO_4.

Вычислено, что коэффициент диффузии иона H^+ при концентрации его 10^{-3} M в присутствии 0,25 M Na_2SO_4 равен $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.

3. Выведено и проверено экспериментально уравнение концентрационной поляризации для необратимых процессов.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
7. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Левич, Журн. физ. хим., **18**, 335, 1948.
2. Ю. Сивер и Б. Кабанов, Журн. физ. хим., **22**, 53, 1948.
3. L. Longsworth, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1698, 1935; см. также D. Mac Gillavry, Rec. Trav. Chim., **56**, 1012, 1937.
4. K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler, Phys. Z., **30**, 623, 1929.
5. А. Фрумкин, Журн. физ. хим., **10**, 568, 1937.
6. Н. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, АН СССР, 1947.
7. G. Coates, J. Ch. Soc., 484, 1945.

ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ИОДИДОВ

III. ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ИОДИДОВ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННОМ ИОДИСТОМ АЛЮМИНИИ КАК РАСТВОРИТЕЛЕ

Ю. К. Делимарский и А. А. Колотти

Потенциалы разложения хлоридов в расплавленном хлористом алюминии, а также в $AlCl_3$— KCl как растворителе были исследованы В. Избековым и Н. Човныком [1]. Аналогичные исследования в бромистом алюминии были выполнены В. Избековым [2], а так же Ю. Делимарским и В. Избековым [3].

Иодистый алюминий в этом отношении не был исследован. Для получения сравнительной электрохимической характеристики всех галогенидов алюминия мы решили определить потенциалы разложения иодидов металлов в расплавленном иодистом алюминии как растворителе. Кроме того, по аналогии с предыдущими исследованиями галогенидов алюминия мы также решили в качестве растворителя использовать расплавленную смесь, состоящую из иодистого алюминия и иодистого натрия.

Бинарные системы, содержащие иодистый алюминий, были исследованы А. Нижник [4], которая произвела термический анализ систем: AlJ_3— KJ, AlJ_3— HgJ_2, AlJ_3— SbJ_3.

Система AlJ_3— KJ дает соединение $AlJ_3 \cdot KJ$; система AlJ_3— HgJ_2 тоже образует соединение $AlJ_3 \cdot HgJ_2$ с температурой плавления 157° C, и система AlJ_3— SbJ_3 дает соединение $AlJ_3 \cdot SbJ_3$ с температурой плавления 147°. Для остальных бинарных систем, содержащих иодистый алюминий, диаграммы состояния неизвестны, неизвестны также диаграммы состояния и для тройных систем, содержащих иодистый алюминий.

Приготовление препаратов и методика исследования описаны в предыдущих сообщениях [5].

Результаты измерений

Мы произвели серию измерений потенциалов разложения иодидов, применив в качестве растворителя чистый расплавленный иодистый алюминий. Учитывая определенную нами [6] величину потенциала разложения чистого AlJ_3, мы исследовали в нем как в растворителе только такие иодиды, потенциалы разложения которых ниже, чем потенциалы разложения иодистого алюминия.

Таким образом, были исследованы потенциалы разложения таких иодидов: AgJ, PbJ_2, SnJ_2, CuJ, BiJ_3, SbJ_3, HgJ_2, CoJ_2, NiJ_2. Все эти иодиды растворяются в расплавленном иодистом алюминии, образуя гомогенные расплавы. Для исследования мы применяли расплавы, содержащие 5% молярных иодида металла. Измерения производились при температуре 380° C. Как и в предыдущих исследованиях расплавленных иодидов, все измерения производились в атмосфере углекислого газа. Электроды были графитовые. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Из всех иодидов только для иодистого кобальта обнаружено на *I—V*-кривой два потенциала: первый потенциал при 0,30 V, второй при 0,44 V.

Таблица 1

$t = 380°C$

№ по порядку	Иодид	Потенциалы разложения в V
1	AlJ_3	0,86
2	AgJ	0,80
3	PbJ_2	0,78
4	CuJ	0,72
5	BiJ_3	0,44
6	SbJ_3	0,36
7	HgJ_2	0,42
8	CoJ_2	0,30
9	NiJ_2	0,20

Интересно отметить своеобразное поведение расплава, состоящего из 95% AlJ_3 и 5% SnJ_2 (молярных). Предварительный электролиз даже при 3V не вызвал поляризации электродов; $J-V$ — кривая от начала до конца идет по закону Ома. Если к этому расплаву прибавить NaJ, то получается обычная $I-V$ — кривая, позволяющая определить потенциал разложения SnJ_2.

Вторую серию измерений мы произвели, применяя в качестве растворителя расплавленную смесь AlJ_3—NaJ. Хотя диаграмма плавкости для системы AlJ_3— NaJ неизвестна, однако по аналогии с AlJ_3— KJ можно полагать, что иодистый алюминий образует соответствующее соединение с иодистым натрием тем более, что все остальные галогениды алюминия ($AlCl_3$, $AlBr_3$) тоже образуют комплексные соединения с галогенидами натрия, например, $NaAlCl_4$ и $NaAlBr_4$. Исходя из этих соображений, а также учитывая нашу прежнюю работу [7], где в качестве растворителя применялся комплекс $NaAlBr_4$, в настоящем исследовании в качестве растворителя мы взяли эквимолекулярную смесь AlJ_3— NaJ. Количество исследуемого иодида (третьего компонента) составляло 5% молекулярных по отношению к гипотетическому комплексу $NaAlJ_4$. Мы исследовали иодиды, для которых потенциалы разложения являются более низкими по сравнению с потенциалами разложения системы AlJ_3—NaJ. К таким иодидам относятся: PbJ_2, CdJ_2, CuJ, AgJ, SnJ_2 CoJ_2, NiJ_2, SbJ_3, BiJ_3. В связи с тем, что из расплава AlJ_3— NaJ иодистый алюминий не «выкипает» даже при 650°, возможно вести измерения в температурном интервале 400—650° и таким образом определить температурные коэффициенты. Во всех случаях в качестве электродов применялись графитовые стержни. Результаты измерений приведены в табл. 2. Здесь же приведены средние величины температурных коэффициентов, которые с температурой почти не изменяются. Так как в данных системах при 700° С упругость пара иодистого алюминия становится заметной, равно как и термическая диссоциация иодидов, то 650° С является максимальной температурой, при которой еще возможны измерения. Величины, отнесенные к температуре 700° С, являются экстраполированными.

Таблица 2

№ по порядку	Иодид	Потенциалы разложения в вольтах				$\frac{\Delta E}{\Delta T}$ средний
		400° С	500° С	600° С	700° С	
1	AlJ_3	1,08	0,98	0,91	0,81	0,0010
2	CdJ_2	1,03	0,95	0,87	0,79	0,0008
3	AgJ	0,94	0,88	0,82	0,76	0,0006
4	PbJ_2	0,82	0,76	0,70	0,64	0,0006
5	SnJ_2	0,80	0,74	0,68	0,62	0,0006
6	CuJ	0,72	0,68	0,64	0,60	0,0006
7	BiJ_3	0,54	0,50	0,46	0,42	0,0004
8	CoJ_2	0,50	0,44	0,38	0,32	0,0006
9	HgJ_2	0,46	0,42	0,38	0,34	0,0004
10	NiJ_2	0,38	0,34	0,30	0,26	0,0004
11	SbJ_3	0,39	0,35	0,30	0,24	0,0006

Обсуждение результатов

Учитывая незначительность температурных коэффициентов, величины потенциалов разложения при 380° С почти такие же, как при 400° С. Сравнивая данные табл. 1 с данными табл. 2, видим, что потенциалы разложения в AlJ_3—NaJ несколько выше, чем в чистом иодистом алюминии. Особенно велика разница для иодистого висмута, иодистого кобальта и иодистого никеля. Это говорит в пользу того, что эти иодиды образуют с иодистым натрием комплексные соединения и притом более прочные, чем с иодистым алюминием, что находится в согласии с данными, полученными в иодистом натрии как растворителе.

Для сравнительной оценки электрохимических свойств галогенидов алюминия полученные нами данные в отношении иодистого алюминия можно сопоставить с соответствующими данными В. Избекова [1, 2] для $AlCl_3$ и $AlBr_3$. К сожалению, все эти данные относятся к различным температурам и в этом отношении трудно сравнимы. Для того чтобы такое сравнение стало возможным, мы все данные пересчитали на температуру 250°, при которой были определены В. Избековым и Н. Човныком потенциалы разложения хлоридов в $Al\,Cl_3$. При этом при вычислении потенциалов разложения бромидов мы пользовались температурными коэффициентами, найденными нами в одном из прежних исследований [7], а для иодидов пользовались данными настоящего исследования. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

$t = 250°C$

№ по порядку	Металл	Потенциалы разложения галогенидов в V			Электродные потенциалы в V		
		$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlJ_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlJ_3
1	Алюминий	1,82	1,50	0,94	—0,83	—0,94	—0,84
2	Кадмий	1,23	1,18	—	—0,24	—0,62	—
3	Серебро	1,00	1,10	0,88	—0,01	—0,54	—0,78
4	Сурьма	0,83	0,86	0,41	+0,16	—0,30	—0,31
5	Ртуть	1,15	0,88	0,50	—0,15	—0,32	—0,36
6	Висмут	0,64	0,66	0,48	+0,35	—0,10	—0,38

Сравнение будет более показательным, если вычислить отдельные электродные потенциалы металлов, как рекомендует К. Иеллинек [8]. При температуре 250° электродные потенциалы хлора, брома и иода, вычисленные по приближенным формулам Нернста [9], соответственно равны: 0,99, 0,56 и 0,10 V. Соответствующие электродные потенциалы металлов приведены в трех последних столбцах табл. 3.

Величины для алюминия не вполне сравнимы между собой, так как данные для $AlBr_3$ и $AlCl_3$ относятся не к чистым галогенидам алюминия, а к их смеси с галогенидами калия. При переходе от хлоридов к иодидам потенциалы металлов становятся как бы более отрицательными. Эта закономерность имеет некоторые исключения благодаря тому, что вследствие ничтожной электролитической диссоциации чистых расплавленных галогенидов алюминия количество ионов галоидов невелико и оказывает лишь незначительное поляризующее действие на катионы и атомы металлов. Поэтому явление будет более резко выражено, если сравнивать электродные потенциалы металлов соответственно в $AlCl_3 \cdot NaCl$; $AlBr_3 \cdot NaBr$ и $AlJ_3 \cdot NaJ$ как растворителях. В табл. 4 приведены электродные потенциалы металлов при 700° С. Величина электродного потенциала алюминия в $AlCl_3 \cdot NaCl$ вычислена из наших, пока не опубликованных данных, величины электродных потенциалов остальных металлов в $AlCl_3 \cdot NaCl$ вычислены на основании данных работ В. Избекова и Н. Човныка [1], а величины электродных потенциалов в $AlBr_3 \cdot NaBr$ взяты из работы Ю. Делимарского и А. Колотти [7].

Таблица 4

$t = 700°C$

№ по порядку	Металл	Электродные потенциалы в V		
		$AlCl_3$—NaCl	$AlBr_3$—NaBr	AlJ_3—NaJ
1	Al	—0,71	—0,69	—0,67
2	Cd	—0,33	—0,54	—0,64
3	Pb	—0,31	—0,38	—0,49
4	Sn	—0,28	—0,30	—0,47
5	Cu	+0,10	—0,28	—0,45
6	Co	—0,10	—0,12	—0,17
7	Sb	+0,18	—0,03	—0,09
8	Ni	—0,06	—0,08	—0,11
9	Ag	+0,13	—0,15	—0,61
10	Bi	+0,62	+0,10	—0,27
11	Hg	+0,12	—0,17	—0,19

Создается впечатление, что при переходе от расплавленных хлоридов к иодидам облегчается переход атомов металла в ионы. Аналогичная картина была отмечена нами раньше для электродных потенциалов металлов в индивидуальных расплавленных галогенидах, а также в щелочных галогенидах как растворителях [5]. Это объясняется деформирующим действием ионов галоидов на катионы и атомы (поверхностного слоя электрода) тяжелых металлов. В свое время П. Титов [10] высказывал точку зрения, согласно которой в расплавленных солях переход металла в ионное состояние будет определяться величиной взаимной поляризации поверхностного слоя атомов металла и анионов расплавленной соли.

Сравнение полученных нами величин электродных потенциалов металлов в расплавленных хлоридах, бромидах и иодидах и характер изменения этих величин в зависимости от природы аниона как будто подтверждают такой взгляд.

Выводы

Исследованы потенциалы разложения иодидов металлов в иодистом алюминии, а также в расплавленной смеси AlJ_3— NaJ как растворителях и установлены электрохимические ряды напряжений в этих растворителях.

Ряд напряжений в AlJ_3 (при 380° C): Al, Ag, Pb, Cu, Bi, Hg, Sb, Co, Ni; ряд напряжений в AlJ_3— NaJ (400° C): Al, Cd, Ag, Pb, Cu, Bi, Co, Hg, Ni, Sb. Сравнение величин электродных потенциалов металлов в соответствующих расплавленных хлоридах, бромидах и иодидах показывает, что при переходе от хлоридов к иодидам электродные потенциалы становятся более отрицательными. Это объясняется изменением поляризующего действия ионов галоидов в ряду хлор, бром, иод на катионы тяжелых металлов и на атомы поверхностного слоя электродов.

Академия Наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
28. VI. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Избеков и Н. Човнык, Зап. Инст. хим. АН УССР, 4, 57, 1937.
2. В. Избеков, Z. phys. Chem., 116, 304, 1925.
3. Ю. Делимарский и В. Избеков, Зап. Инст. хим. АН УССР, 3, 511, 1936.
4. А. Нижник, Зап. Инст. хим., 4, 169, 1937.
5. Ю. Делимарский и А. Колотти, Журн. физ. хим., 23, 90, 1949.
6. Ю. Делимарский и А. Колотти, Укр. хим. журн., 14, 133, 1948.
7. Ю. Делимарский и А. Колотти, Зап. Инст. хим., 9, 176, 1947.
8. K. Jellinek, Lehrb. phys. Chem. B. IV, 574, 1933.
9. W. Nernst, Z. Elektrochem., 15, 687, 1909.
10. П. Титов, Равновесные потенциалы жидких металлических сплавов, ГОНТИ, стр. 25, 1938.

АНОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА НИКЕЛЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Л. М. Волчкова и А. И. Красильщиков

В то время как механизм выделения водорода подробно изучался многими исследователями, что позволило развить количественно обоснованную теорию этого процесса, изучению процесса выделения кислорода посвящено сравнительно мало работ.

Процесс выделения кислорода в кислом растворе наиболее подробно изучался Боуденом [1]. Результаты измерений кислородного перенапряжения в 0,2 N растворе серной кислоты на гладкой платине показали, что в этих условиях, так же как и в случае водородного перенапряжения, имеет место линейная зависимость между перенапряжением и плотностью тока и величина коэффициента «b» в обоих случаях практически одинакова.

Механизм выделения кислорода на платине, никеле и других металлах в щелочных растворах изучался рядом исследователей [2, 3, 4]. На основании полученных результатов авторы приходят к выводу, что выделение кислорода является вторичным процессом и происходит в результате самопроизвольного распада высоковалентных окислов, образующихся на аноде. Перенапряжение, по мнению Ферстера, связано с замедлением образования кислорода из высших окислов [2].

Другие исследователи [5, 6, 7] разбирали различные возможные кинетические схемы анодного выделения кислорода, отличные от изложенной теории.

Однако во всех упомянутых работах отсутствует количественный анализ кинетики выделения кислорода, и поэтому вопрос о механизме процесса остается до сего времени открытым.

Настоящая работа посвящена исследованию анодного выделения кислорода на никеле в щелочных растворах.

В качестве анодного материала применялся никель высшей чистоты, электролит приготовлялся из химически чистой калиевой щелочи. Исследование производилось в ячейке, снабженной краном для разделения анодного и катодного пространств. Замеры потенциалов производились против окисно-ртутного электрода в том же растворе.

Опыты были проведены в растворах едкого кали различной концентрации (от 0,01 до 5 N) при температурах 20, 80 и 95° (рис. 1, 2, 3).

На поляризационных кривых различаются две ветви. Нижняя ветвь кривых при плотностях тока менее 10^{-6} А/см^2 соответствует окислению никелевого электрода; верхняя ветвь кривой, отвечающая плотностям тока от 10^{-6} до 10^{-3} А/см^2, отражает процесс выделения кислорода.

Обсуждение результатов

Определение углов наклона для полученных поляризационных кривых в кислородной области показывает, что коэффициент перед логарифмом плотности тока для исследованных температур и концентраций щелочи весьма близок к величине $0{,}70\,\frac{RT}{F}$.

На поляризационных кривых видна значительная зависимость потенциала выделения кислорода от концентрации щелочи. Зависимость потен-

циала электрода от pH раствора для плотности тока 100 $\mu A/см^2$ выражается при всех температурах прямыми линиями с одинаковым наклоном, равным $1{,}74\ \frac{RT}{F}$ для изменения pH на 1.

Таким образом, на основании полученных данных можно написать следующее уравнение, выражающее экспериментально найденную зависимость потенциала электрода от плотности тока и от концентрации щелочи:

$$\varphi = A' + 0{,}70\ \frac{RT}{F} \ln i - 1{,}74\ \frac{RT}{F} \ln [OH'] . \qquad (1)$$

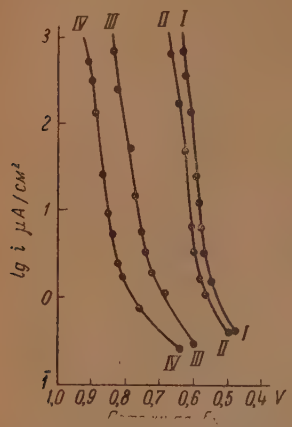


Рис. 1. Электролит насыщен воздухом; $t=20°C$

I — 5*N* KOH; *II* — 1,04*N* KOH; *III* — 0,098 *N* KOH; *IV* — 0,01 *N* KOH

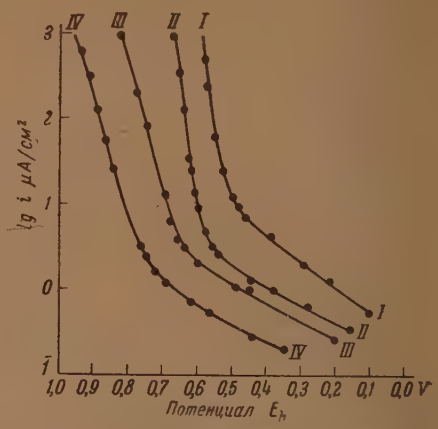


Рис. 2. Электролит насыщен воздухом; $t=80°C$

I — 5 *N* KOH; *II* — 1,04 *N* KOH; *III* — 0,098 *N* KOH; *IV* — 0,01 *N* KOH

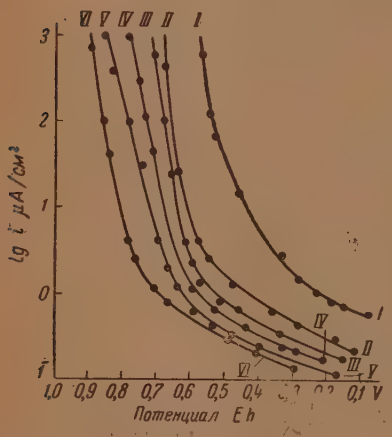


Рис. 3. Электролит насыщен воздухом; $t=95°C$

I — 5,2 *N* KOH; *II* — 1,0 *N* KOH; *III* — 0,5 *N* KOH; *IV* — 0,2 *N* KOH; *V* — 0,1 *N* KOH; *VI* — 0,01 *N* KOH

Возможное объяснение полученной зависимости заключается в следующем. Механизм выделения кислорода в щелочном растворе можно представить в виде схемы:

$$OH' - \ominus \rightarrow OH$$
$$OH + OH' \rightarrow H_2O + O'$$
$$O' - \ominus \rightarrow O$$
$$O + O \rightarrow O_2.$$

Согласно этой схеме первой стадией процесса является разрядгидроксильных ионов с образованием радикала гидроксила, затем во второй стадии радикал гидроксила реагирует со вторым ионом гидроксила с образованием иона кислорода. В третьей стадии происходит разряд иона кислорода с образованием кислородного атома и, наконец, процесс заканчивается последней стадией — образованием молекулярного кислорода.

Возникает вопрос о лимитирующей стадии процесса. Подтверждение полученного экспериментальным путем уравнения было достигнуто только

при допущении, что лимитирующей является третья стадия процесса, т. е. разряд кислородных ионов $O' - \ominus \rightarrow 0$, протекающий на поверхности окисла никеля, покрывающего электрод. В общем случае сила тока

$$i = K^{I}[O'] \cdot e^{\frac{\varphi F}{2RT}},$$

откуда после логарифмирования получим:

$$\varphi = K^{II} + 2\frac{RT}{F}\ln i - 2\frac{RT}{F}\ln[O']. \qquad (2)$$

Потенциал электрода в том случае выражался бы уравнением (2), если бы процесс протекал на поверхности чистого металла. Если же процесс протекает на поверхности окисла, покрывающего электрод, то потенциал должен зависеть также и от концентрации гидроксильных ионов по уравнению:

$$\varphi = K^{III} - \frac{RT}{F}\ln[OH'].$$

Такая зависимость остается справедливой для любой валентности окисла, находящегося в контакте с металлом.

Тогда потенциал электрода суммарно выражается следующим уравнением:

$$\varphi = K^{IV} + 2\frac{RT}{F}\ln i - 2\frac{RT}{F}\ln[O'] - \frac{RT}{F}\ln[OH'], \qquad (3)$$

откуда

$$i = K^{V}[O'][OH']^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

Исходя из реакции $OH + OH' \rightarrow H_2O + O'$, концентрацию ионов кислорода можно выразить следующим образом:

$$\frac{[O']}{[OH][OH']} = K^{VI}; \quad [O'] = K^{VI}[OH][OH'].$$

Подставляя это выражение в предыдущее уравнение, получим

$$i = K^{VII}[OH']^{\frac{3}{2}}[OH] \cdot e^{\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

Так как $OH' \rightarrow OH + \ominus$, то

$$\frac{[OH]}{[OH']} = K^{VIII} \cdot e^{\frac{\varphi F}{RT}}$$

и отсюда

$$[OH] = K^{VIII}[OH'] \cdot e^{\frac{\varphi F}{RT}}.$$

Подставляем это выражение для [OH] в предыдущее уравнение и находим, что

$$i = K^{IX}[OH']^{\frac{5}{2}} \cdot e^{\frac{3}{2}\frac{\varphi F}{RT}}.$$

После логарифмирования и преобразования этого уравнения получим:

$$\varphi = A + \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln i - \frac{5}{3}\frac{RT}{F}\ln[OH']$$

или

$$\varphi = A + 0{,}67\frac{RT}{F}\ln i - 1{,}67\frac{RT}{F}\ln[OH']. \qquad (4)$$

Достаточно близкое совпадение теоретического уравнения [4] и экспериментального уравнения (1) подтверждает правильность сделанного пред-

положения, что скорость выделения кислорода на никелевом аноде в щелочных растворах лимитируется скоростью разряда кислородных ионов на слое окисла, покрывающего электрод.

В экспериментальной части работы принимали участие Л. Г. Антонова и З. А. Соловьева.

Выводы

1. Проведено исследование выделения кислорода на никелевом аноде в щелочных растворах различной концентрации при температурах 20, 80 и 95° С.

На основании полученных данных выведено экспериментальное уравнение, устанавливающее зависимость между потенциалом электрода, плотностью тока и концентрацией гидроксильных ионов.

2. Выведено кинетическое уравнение процесса выделения кислорода на никелевом аноде в щелочном растворе, совпадающее с экспериментально полученным уравнением.

Лимитирующей стадией процесса анодного выделения кислорода на никелевом аноде в щелочных растворах является скорость разряда ионов кислорода на поверхности электрода, покрытого слоем окисла.

Государственный институт
азотной промышленности
Москва

Поступила
10. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowden, Proc. Roy. Soc., **126**, 107, 1929.
2. Foerster, Z. phys. Chem., **69**, 236, 1909; Z. Elektroch., **13**, 414, 1907.
3. Bowden, Proc. Roy. Soc., **125**, 446, 1929.
4. Grube u. Voigt, Z. Elektroch., **44**, 353, 1938.
5. Glasston a. Hickling, Chem. Rev., **25**, 407, 1939.
6. Klemenc, Z. phys. Chem., A, **185**, 1, 1939.
7. Weiss, Trans. Far. Soc., **31**, 668, 966, 1011, 1547, 1935.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЛЕНКИ ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Герович и О. Капцан

В ряде работ по исследованию мономолекулярных пленок поверхностно-активных веществ, главным образом жирных кислот, было обращено внимание на то, что свойства последних заметно изменяются под влиянием солей поливалентных катионов, присутствующих в нейтральном или слабо щелочном растворе. Это изменение свойств характеризуется в первую очередь переходом монослоя из жидко- в твердоконденсированное состояние, т. е. увеличением жесткости пленки и соответствующим уменьшением площади, занимаемой одной молекулой. Концентрация солей, вызывающая этот эффект, настолько мала ($1 \cdot 10^{-6}$—$5 \cdot 10^{-8}$ M), что он может служить в качестве метода для микрохимических определений некоторых катионов.

Изучая причины, лежащие в основе этого явления, Лэнгмюр с сотрудниками [1] показали, что изменение свойств жирных кислот обязано образованию в поверхностном слое металлического мыла, при адсорбции поливалентных катионов, присутствующей в растворе соли, монослоем жирной кислоты. Наличие в мономолекулярной пленке металлического компонента эти авторы доказали определением химического состава пленок, снятых с растворов, содержащих ионы этих металлов. При этом было указано, что pH раствора играет существенную роль.

Недавно Трапезниковым [2] было показано, что такой же процесс мылообразования в результате обменной адсорбции между водородом жирной кислоты и катионом адсорбированной соли идет в мелких кристалликах пальмитиновой кислоты, нанесенных на поверхность щелочного раствора, содержащего ионы бария и тория.

Аналогичное явление наблюдал один из нас [3] при изучении электрических свойств монослоев омега-бромпальмитиновой кислоты и других аналогичных соединений. Весьма неустойчивая вследствие электростатического отталкивания между одинаково ориентированными диполями C — Br пленка стабилизировалась в присутствии ионов меди цинка и алюминия. При этом было отмечено заметное изменение поверхностного потенциала монослоя под влиянием весьма малых количеств указанных выше катионов. Там же было показано, что минимальная концентрация солей поливалентных катионов, вызывающая изменение поверхностного потенциала, убывает с возрастанием валентности катиона.

Указание на специфическое действие отдельных катионов на изменение потенциала мономолекулярных пленок некоторых органических веществ мы находим в работах Шульмана и Юза [4] и Митчелл, Райдиля и Шульмана [5].

В связи с этим нам представлялось интересным систематически исследовать влияние катионов неорганических солей на электрические свойства мономолекулярных пленок жирных кислот. Такое исследование может пролить свет на характер взаимодействия в поверхностном слое между катионами соли и полярной группой жирной кислоты, лежащего, как нам кажется, в основе этого влияния.

Экспериментальная часть

Были измерены поверхностный потенциал и двухмерное давление* монослоев пальмитиновой кислоты на растворах, содержащих хлористые соли калия и бария и азотнокислые соли лантана и тория, в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ N при различной кислотности. Необходимая кислотность создавалась добавлением к раствору соли соответствующего количества соляной кислоты.

Все исследованные соли очищались двухкратной перекристаллизацией. Хлористый калий и хлористый барий кроме этого прокаливались. Соляная кислота дважды перегонялась под вакуумом, причем оба раза отбиралась средняя фракция. Для приготовления растворов и перекристаллизации солей употреблялась дважды перегнанная вода. Бензол, в котором растворялась пальмитиновая кислота, тщательно очищался многократной перегонкой. Критерием чистоты бензола было отсутствие изменения потенциала чистой поверхности при нанесении его в избыточном против опыта количестве.

Методика измерений. Измерение поверхностного потенциала выполнялось при помощи радиоактивного зонда по методу, предложенному Гюйо и Фрумкиным [6], [7]. Измерение двухмерного давления производилось с помощью несколько видоизмененной конструкции весов Адама [8].

Исследуемый раствор помещался в облицованную стеклом и парафинированную латунную ванну размерами 60 × 15 × 1,5 см. После очистки поверхности раствора протягиванием вдоль бортов ванны стеклянного парафинированного барьера измерялся потенциал чистой поверхности на границе с воздухом. Вслед за этим несколько капель бензольного раствора жирной кислоты наносились на поверхность раствора из капиллярной микропипетки с помощью небольшого насоса и после испарения бензола измерялся потенциал монослоя на границе с воздухом и двухмерное давление при его постепенном сжатии. Разность между значением потенциала, определенным в присутствии монослоя, и значением потенциала чистой поверхности дает величину поверхностного потенциала монослоя при определенном сжатии последнего. Из построения кривых, выражающих зависимость потенциала монослоя от площади на молекулу жирной кислоты, определялось значение предельного поверхностного потенциала, отнесенное к площади на молекулу, равной 20—21 Å². Из средних значений предельного потенциала, взятых из нескольких опытов, строились кривые, выражающие зависимость потенциала от концентрации соли при определенной кислотности раствора.

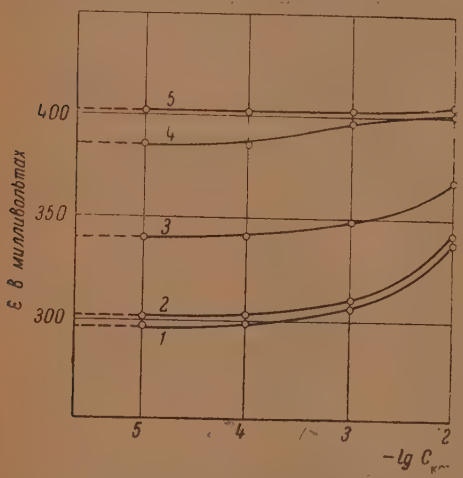


Рис. 1. Влияние ионов калия на потенциал монослоя пальмитиновой кислоты.

1 — вода; 2 — 10^{-5} N HCl; 3 — 10^{-4} N HCl; 4 — 10^{-3} N HCl; 5 — 10^{-2} N HCl

Результаты измерений

На рис. 1 представлены кривые, характеризующие зависимость потенциала монослоя пальмитиновой кислоты от концентрации хлористого калия при различной кислотности раствора. Из кривых видно, что ионы калия вызывают повышение положительного значения потенциала монослоя, причем бо́льшая часть этого эффекта обнаруживается при сравнительно высоких концентрациях соли—0,01 N. Такой же эффект наблюдается при возрастании концентрации ионов водорода в отсутствие соли. Сравнение данных, выражающих рост потенциала с концентрацией для хлористого калия и соляной кислоты, приведенных в табл. 1, показывает, что ионы водорода оказывают более сильное действие; так,

* Результаты измерений двухмерного давления не приводятся, так как они служили только для контроля за состоянием монослоя.

например, концентрация соляной кислоты и хлористого калия, обусловливающие одинаковое повышение потенциала, находятся в отношении 1 : 100

Таблица 1

	c:	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
HCl	e:	302	340	384	400
KCl	e:	298	299	306	339

c—концентрация в грамм-эквивалентах в литре
e—поверхностный потенциал монослоя пальмитиновой кислоты в милливольтах относительно потенциала чистой поверхности раствора

Большую активность ионов водорода по сравнению с ионами калия наблюдал один из нас при измерении контактного потенциала разбавленных растворов неорганических солей и кислот. Это видно из табл. 2, в которой приведены значения потенциалов растворов хлористого калия и соляной кислоты на границе с воздухом, отнесенных к потенциалу чистой воды.

Таблица 2

	c:	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
HCl	e:	12	20	22	23
KCl	e:	5	14	21	23

Кривые потенциал—концентрация, характеризующие влияние хлористого бария на электрические свойства монослоя пальмитиновой кислоты, представлены на рис. 2. В этом случае также наблюдается эффект повышения потенциала, причем более сильно выраженный, чем для хлористого калия. Здесь, как и для хлористого калия, имеет место убывание эффекта при увеличении кислотности раствора до полного его исчезновения в 0,01 N соляной кислоте. Как видно из кривых, в нейтральном растворе и 10^{-5} N соляной кислоте относительный рост потенциала замедляется при переходе к большим концентрациям соли. Это наводит на мысль о существовании другого эффекта — понижения положительного потенциала под влиянием относительно больших концентраций соли. Это предположение подтверждается при рассмотрении кривых, выражающих зависимость потенциала монослоя от концентрации соли азотнокислого лантана, изображенных на рис. 3. Эффект понижения положительного потенциала имеет в этом случае ярко выраженный характер во всем диапазоне концентрации азотнокислого лантана в растворе $2 \cdot 10^{-5}$ N соляной кислоты. С возрастанием кислотности раствора этот эффект убывает, одновременно все больше проявляется эффект повышения потенциала монослоя. Наложение двух эффектов, действующих в противоположных направлениях, приводит к появлению на кривых потенциал — концентрация максимумов, которые по мере увеличения кислотности раствора сдвигаются к большим концен-

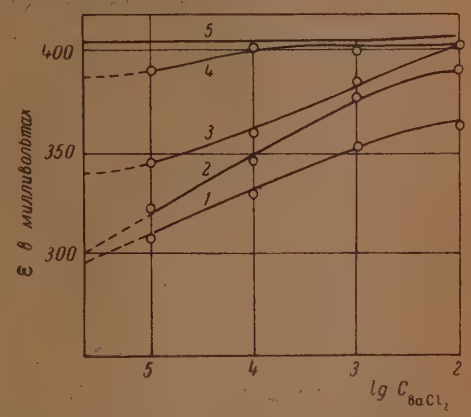


Рис. 2. Влияние ионов бария на потенциал монослоя пальмитиновой кислоты.

1 — вода; 2 — 10^{-5} N HCl; 3 — 10^{-4} N HCl; 4 — 10^{-3} N HCl; 5 — 10^{-2} N HCl

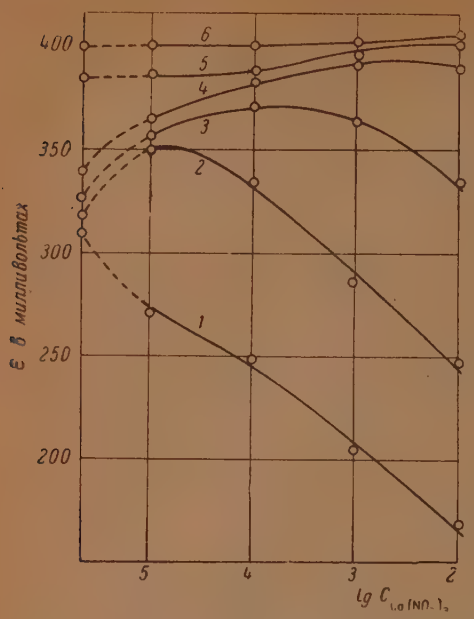


Рис. 3. Влияние ионов лантана на потенциал монослоя пальмитиновой кислоты.

1 — $2 \cdot 10^{-5}$ N HCl; 2 — $2 \cdot 10^{-5}$ N HCl; 3 — $5 \cdot 10^{-5}$ N HCl; 4 — 10^{-4} N HCl; 5 — 10^{-3} N HCl; 6 — 10^{-2} N HCl

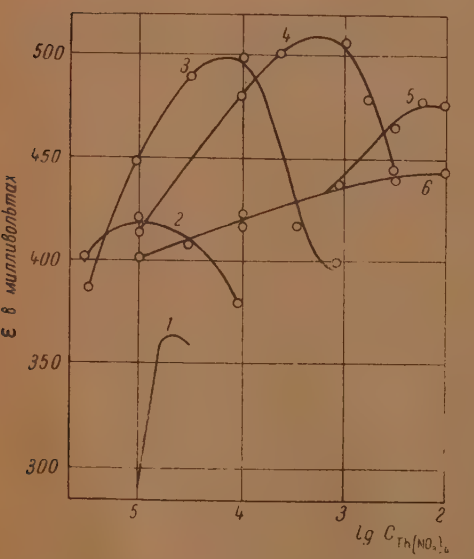


Рис. 4. Влияние ионов тория на потенциал монослоя пальмитиновой кислоты.

1 — 10^{-5} N HCl; 2 — 10^{-4} N HCl; 3 — $5 \cdot 10^{-4}$ N HCl; 4 — 10^{-3} N HCl; 5 — $5 \cdot 10^{-3}$ N HCl; 6 — 10^{-2} N HCl

трациям соли. В исследованном интервале концентраций соли эффект понижения потенциала прекращается при переходе от $1 \cdot 10^{-5}$ к $1 \cdot 10^{-3}$ N соляной кислоты.

Следует отметить, что пределом повышения положительного потенциала монослоя для всех исследованных выше солей является значение +400 mV, характерное для потенциала монослоя пальмитиновой кислоты, нанесенного на 0,01 N соляную кислоту.

Поскольку сравнение результатов, полученных для трех исследованных солей, со всей отчетливостью обнаруживает влияние валентности катиона на наблюденные нами эффекты, интересно было исследовать действие четырехвалентного катиона. Результаты этого исследования приведены на рис. 4 в виде кривых, характеризующих зависимость потенциала монослоя пальмитиновой кислоты от концентрации азотнокислого тория. Здесь, как и в случае ионов лантана, кривые имеют максимум, который при увеличении кислотности раствора сдвигается в сторону больших концентраций соли. Это, очевидно, свидетельствует о том, что процессы, вызывающие наблюденные нами изменения потенциала монослоя, в обоих случаях аналогичны. Однако имеется и существенное различие между действием ионов тория на электрические свойства монослоя пальмитиновой кислоты и действием всех ранее исследованных катионов, которое заключается в том, что под влиянием сравнительно небольшой концентрации ионов тория наблюдается резкое возрастание положительного потенциала далеко за пределы +400 mV. Такого рода перезарядки поверхности монослоя не наблюдалось для других исследованных нами солей.

Что касается влияния ионов тория на эффект понижения по-

тенциала при низких значения кислотности раствора (pH = 5), то, как видно из кривой *1* рис. 4, оно несколько ослаблено по сравнению с ионами лантана. Действительно, вслед за небольшим снижением положительного скачка потенциала при концентрации азотнокислого тория, равной $1 \cdot 10^{-5}$ *N*, следует резкий рост при повышении концентрации в пять раз. Дальнейший ход этой кривой не мог быть нами изучен, так как при больших содержаниях в растворе ионов тория, образовывалась упругая пленка, которая не обнаруживала нормального разрушения (спад двухмерного давления и постоянство потенциала) при сжатии далеко за пределы площади, соответствующей максимальному уплотнению монослоя (20,5 $Å^2$ на молекулу). По этой же причине не могли быть сняты кривые потенциал—концентрация во всем диапазоне концентраций (10^{-5}—10^{-2} *N*) соли и при других значениях pH. Правда, по мере повышения кислотности раствора, как видно из рисунка, этот предел расширяется.

Обсуждение результатов

Прежде чем перейти к объяснению явлений, происходящих под влиянием поливалентных катионов, следует напомнить некоторые данные о зависимости электрических свойств монослоев жирной кислоты от pH раствора-подкладки. Эта зависимость была изучена Шульманом и Юзом [9] для случая миристиновой кислоты. Авторы показали, что в интервале pH между 3 и 12 происходит изменение поверхностного потенциала от +400 до —50 mV. Наши данные, приведенные в табл. 1, характеризующие ту же зависимость для пальмитиновой кислоты в исследованном интервале pH 2—5, дают понижение положительного значения потенциала от 400 до 300 mV *. Как впервые показал Фрумкин [11], это понижение положительного потенциала обязано возникновению пары новых электрических зарядов при ионизации молекул жирной кислоты. Согласно Фрумкину, сравнительно большой положительный потенциал монослоя жирной кислоты обусловлен ориентацией полярных связей C—O, причем положительный конец диполя направлен в сторону углерода и, следовательно, к поверхности раздела. Этот положительный потенциал ослабляется ориентацией связи O—H, так как в этом случае к поверхности раздела находится ближе атом кислорода, в сторону которого направлен отрицательный конец диполя. При ионизации карбоксильной группы вместо ориентированных диполей связи O—H возникают свободные заряды группы CO_2^- и находящиеся далеко от поверхности раздела ионы водорода H^+, которые дают гораздо больший отрицательный скачок потенциала, что приводит к ослаблению общего положительного скачка потенциала или даже к переходу при достаточно высоких pH к небольшим отрицательным значениям.

При средних значениях pH монослой жирной кислоты состоит из смеси ионизированных и неионизированных молекул, количественное соотношение которых зависит от pH раствора и определяет потенциал монослоя.

Рассмотрим процессы, протекающие в частично ионизированном монослое при введении в раствор соли поливалентных катионов, вызывающие наблюденные нами эффекты.

Адсорбируясь в поверхностном слое под действием электростатических сил, поливалентный катион взаимодействует с ионами и неионизированными молекулами жирной кислоты. Для определения знака изменения скачка потенциала поверхностного слоя, возникающего в результате этого взаимодействия, необходимо учесть три обстоятельства:

1. При адсорбции катионов изменяется число ионизированных молекул вследствие перехода от свободной кислоты к мылу, вероятно, в сторону увеличения степени ионизации, хотя для случая катионов высокой

* Значения потенциалов, соответствующие различным pH, нанесены на ординаты приведенных графиков и являются начальными точками кривых потенциал — концентрация.

валентности в последнем нельзя быть вполне уверенным. Увеличение числа ионизированных молекул увеличивает отрицательную составляющую и, следовательно, уменьшает общий положительный скачок потенциала.

2. В части неионизированных молекул кислоты водород замещается на металл, т. е. вместо связи O—H появляется более полярная связь O—Me Это вызывает также увеличение отрицательной составляющей потенциала монослоя.

3. Замена свободных ионов водорода электростатически притянутыми катионами уменьшает степень диффузности двойного электрического слоя, образованного свободными зарядами, и снижает таким образом отрицательную составляющую, т. е. увеличивает общий положительный скачок потенциала. Даже в случае одновалентных катионов общее повышение концентрации ионов в растворе должно привести к такому же результату и, следовательно, к повышению потенциала монослоя. В этом смысле действие всех катионов сходно с действием ионов водорода.

Мы видим таким образом, что при адсорбции катионов возможны эффекты противоположного знака, чем и может быть объяснено появление сложных кривых зависимости e от c, как. например, в случае лантана. Сведения, которыми мы располагаем об этих равновесиях в поверхностном слое, однако, недостаточны для того, чтобы дать полное истолкование кривых и зависимости их от концентрации кислоты.

Сопоставление соответствующих кривых, характеризующих влияние исследованных солей на потенциал монослоя, отчетливо выявляет роль валентности катиона в рассмотренных выше процессах. В первую очередь необходимо отметить, что, в силу электростатической природы адсорбционного процесса, увеличение валентности катиона приводит к усилению адсорбции его монослоем. Это показано также Робинзоном [10], наблюдавшим понижение межфазового натяжения на границе раствора соли с длинной парафиновой цепью и маслом под влиянием поливалентных катионов, присутствующих в растворе. Как видно из наших данных, возрастание валентности катиона вызывает понижение положительного скачка потенциала, т. е. при более высокой валентности сильнее выступают эффекты, связанные с вхождением катиона в неионизированные молекулы жирной кислоты. Действительно, калий не дает отрицательного эффекта даже при максимальных для наших опытов концентрациях, под влиянием ионов бария этот эффект обнаруживается очень слабо в промежутке концентраций 10^{-3}—10^{-2} N, в то время как трехвалентный лантан вызывает заметный отрицательный эффект уже в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ N. Обращает на себя внимание тот факт, что с ростом валентности катиона расширяется интервал кислотности, при котором обнаруживается этот эффект.

Параллелизм между усилением адсорбции и понижением положительного значения потенциала монослоя при увеличении валентности катиона становится более убедительным, если привести наблюдения Лэнгмюра [1], что алюминий сильнее адсорбируется при pH = 3—5, барий при pH = 6, в то время как натрий при pH $>$ 8.

С другой стороны, увеличение числа зарядов адсорбированного катиона должно приводить и к увеличению положительного эффекта, так как в случае поливалентных катионов происходит большее сжатие ионной атмосферы при замещении водорода на катион. Это подтверждается нашими данными, которые показывают, что концентрация соли, вызывающая одинаковый положительный эффект, убывает при повышении валентности катиона. Так, например, для того чтобы повысить потенциал монослоя пальмитиновой кислоты на растворе $1 \cdot 10^{-4}$ N соляной кислоты на 40 mV, необходимы следующие концентрации солей: 0,03 N хлористого калия, 0,0008 N хлористого бария, $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ N азотнокислого лантана и $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ N азотнокислого тория.

Согласно развитым выше представлениям ионы калия не должны были бы оказывать значительного влияния на потенциал монослоя. Дей-

ствительно, как видно из кривых, приведенных на рис. 1, роста потенциала почти не наблюдается вплоть до концентрации 0,01 N. Повышение же потенциала монослоя в 0,01 N растворе хлористого калия вызывается, очевидно, общим возрастанием концентрации соли (увеличением ионной крепости раствора).

Что касается действия ионов тория, то, как видно из наших данных, оно не может быть объяснено только на основании предположения об описанных выше формах взаимодействия. В этом случае наблюдается высокий рост потенциала монослоя под влиянием малых концентраций тория, причем возникающие значения потенциала далеко превосходят значение положительного скачка потенциала неионизированного слоя пальмитиновой кислоты. Такое явление перезарядки может быть объяснено, только если предположить, что при вхождении иона тория в поверхностный слой не все его заряды насыщаются зарядами карбоксильных групп. Часть зарядов остается свободной и притягивает дополнительные анионы из раствора, располагающиеся под слоем образовавшегося ториевого мыла, что приводит к возникновению нового скачка потенциала, направленного своим положительным концом к поверхности раздела.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы.

Выводы

1. Исследовано влияние поливалентных катионов солей щелочных и щелочно-земельных металлов калия, бария, лантана и тория, на электрические свойства монослоя пальмитиновой кислоты при различной кислотности раствора — подкладки.

2. Показано, что изменение поверхностного потенциала монослоя под влиянием катионов исследованных солей обязано взаимодействию между адсорбированным поливалентным катионом, с одной стороны, и ионами и молекулами жирной кислоты — с другой.

3. Взаимодействие между поливалентным катионом и молекулами пальмитиновой кислоты, в результате которого образуется пальмитат соответствующего металла, приводит к увеличению отрицательной составляющей электрического момента неионизированных молекул, а также, возможно, и к увеличению числа ионизированных молекул, что вызывает понижение положительного потенциала монослоя. Результатом взаимодействия поливалентного катиона с ионизированной молекулой жирной кислоты является повышение положительного потенциала, которое связано с уменьшением толщины ионной атмосферы при замещении иона водорода на катион металла, несущий большее число электрических зарядов, при общем повышении ионной крепости раствора.

4. Наличие максимумов на кривых потенциал — концентрация для лантана и тория связано с одновременным протеканием указанных выше процессов.

5. Возрастание валентности катиона вызывает усиление как положительного, так и отрицательного эффектов.

6. Под действием ионов тория происходит перезарядка монослоя.

Московский государственный университет
Лаборатория электрохимии
Москва

Поступила
1. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir a. Shaefer, J. A. C. S., **59**, 2400, 1937; Langmuir a. Shaefer, ibid., **58**, 284, 1936; Blodgett, ibid., **57**, 1007, 1935.
2. Трапезников и Линец, Журн. физ. хим., **21**, 109, 1947.
3. М. Герович и Д. Варгин, Изв. Ак. Наук СССР, Сер. хим., 1075, 1937.
4. J. H. Shulman a. A. H. Hughes, Proc. Roy. Soc., A, **138**, 430, 1932.
5. Mitchell, E. Rideal, J. Shulman, Nature, **139**, 625, 1937.
6. А. Фрумкин, Сборник работ ин-та им. Карпова, **4**, 71, 1925.
7. Guyot, Ann. de physique, (**10**), 2, 501, 1924.
8. Adam. a. Jessop, Proc. Roy. Soc., A **110**, 423, 1926.
9. А. Фрумкин, Z. phys. Chem., **111**, 190, 1924.
10. Robinson, Nature, **129**, 626, 1937.

ОСНОВНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ АДСОРБЕНТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

А. В. Киселев

§ 1. Принципы построения классификации структур адсорбентов. Основные структурные типы

Множество весьма важных адсорбентов, носителей и катализаторов (активные угли, силикагели, алюмосиликатные катализаторы и т. п.) являются в основном амфорными веществами или веществами с очень слабо развитой или сильно разрушенной кристаллической структурой. К ним примыкает огромное количество природных высокодисперсных тел, начиная от вулканических пеплов и кончая продуктами разрушения горных пород и образованиями, связанными с деятельностью живых организмов.

Все эти вещества характеризуются огромной внутренней поверхностью от десятков до сотен квадратных метров на грамм и весьма разнообразной пористостью — от пор молекулярных размеров и до крупных полостей, часто видимых простым глазом. Соотношение между величиной удельной поверхности и распределением пор по размерам и возможность искусственно управлять им при приготовлении адсорбентов представляет большую практическую важность. В зависимости от того, какова природа поглощаемого вещества и его концентрация, наиболее эффективными оказываются при одной и той же величине адсорбирующей поверхности совершенно разные структуры. При каталитических процессах выбор структуры определяется также скоростями реакций и скоростями газового потока.

Роль структуры пор в явлениях капиллярной конденсации паров и ультрапористости известна уже давно. Структурная теория сорбционного гистерезиса, выдвинутая впервые Кёлинг [1] в работе по оптическому исследованию пористости выветрившегося стекла, дала возможность объяснить случаи как полного отсутствия гистерезиса при сорбции паров пористыми телами, так и появления его только для паров воды, или для паров всех жидкостей. По отношению к этому явлению Кёлинг разбила адсорбенты на четыре группы в зависимости от среднего радиуса пор — от очень крупнопористых (около 300 Å) до самых тонких (около 3—4 Å).

В последнее время достигнуты значительные успехи при разработке методов определения удельной поверхности адсорбентов [2—7], которые дают удовлетворительные результаты по крайней мере для непористых и крупнопористых адсорбентов. Вместе с тем выяснилось, что структура пор оказывает исключительно сильное влияние на адсорбционную способность при разных концентрациях, в некоторых случаях совершенно изменяя форму изотерм адсорбции и энергию адсорбционной связи. Определение величины удельной поверхности и общей или средней пористости недостаточно для характеристики адсорбционных свойств адсорбента данной химической природы. Необходимо дополнительно характеризовать тонкую структуру пор адсорбента. Изучение этой тонкой структуры, как было показано в ряде работ [8—16], повидимому, возможно, однако оно требует проведения целого комплекса трудоемких адсорбционных исследований (изотерм адсорбции серии паров и серии растворенных веществ с молекулами различного строения).

Адсорбционные методы определения удельной поверхности, пористости и распределения энергии по поверхности и по объему пор были применены нами к самым разным по природе и структуре адсорбентам. Результаты этой работы привели к заключению, что самые разнообразные адсорбенты могут быть разбиты на сравнительно небольшое число основных структурных типов. Эти типы резко отличаются характером распределения объема пор по размерам. Непористые и ультрапористые адсорбенты относятся к крайним типам такой классификации.

Так как физическая структура скелета и пор адсорбента наряду с его химической природой резко влияет на форму изотерм адсорбции паров простых и легко доступных веществ, то классификация структурных типов адсорбентов может помочь предсказать их адсорбционные свойства по отношению к самым различным парам и растворенным веществам на основании исследования изотерм адсорбции немногих удобных для измерений веществ. Естественно, что сейчас мы можем сделать только предварительную попытку такой классификации. В дальнейшем, по мере уточнения методов исследования, накопления новых опытов и приготовления новых адсорбентов, предлагаемая классификация должна уточняться, обобщаться и совершенствоваться.

Мы будем различать следующие структурные типы:

I. Непористый,
II. Крупно- и однороднопористый,
III. Тонко- и однороднопористый,
IV. Смешанный.

Существуют и могут быть получены адсорбенты всех промежуточных типов *.

Изучение активных углей разнообразной структуры привело нас к заключению, что их адсорбционные свойства, за исключением немногих специфических случаев, изменяются с изменением структуры, также следуя этой классификации, так что часто делаемое противопоставление гидрофильных адсорбентов и гидрофобных углей должно быть ограничено влиянием природы поверхности. Во влиянии же структуры пор активных углей на их адсорбционные свойства можно легко усмотреть большую аналогию с гидрофильными адсорбентами. В этом смысле предлагаемая классификация является единой для адсорбентов как гидрофильных, так и гидрофобных.

Во многих случаях адсорбенты, относящиеся к тому или иному из перечисленных структурных типов, при сорбции некоторых веществ испытывают изменения своего скелета. В таких случаях мы будем называть их адсорбентами с нежестким скелетом, или нежесткими структурами. Адсорбенты с нежестким скелетом представляют более сложный случай. Они изменяют свою структуру в самом адсорбционном процессе.

Для многих природных адсорбентов, как мы увидим, характерен IV тип основной структуры, которая претерпевает искажения, если адсорбция сопровождается набуханием.

В дальнейшем мы приведем примеры перечисленных типов адсорбентов, обращаясь как к адсорбентам, изученным в нашей лаборатории, так и к описанным в литературе.

---

* Кёлинг к первой группе своего подразделения адсорбентов отнесла особо крупнопористые адсорбенты, не дающие капиллярной конденсации вплоть до давлений, близких к насыщению, ко второй — адсорбенты, дающие гистерезис для всех жидкостей, к третьей — адсорбенты, дающие гистерезис только с водой, и к четвертой — адсорбенты ультрапористого типа. Вторая, третья и четвертая группы Кёлинг, как мы увидим, близко соответствуют второму и третьему структурным типам нашей классификации. В настоящей работе, однако, мы не приводим точных границ интервалов размеров «радиусов» пор ввиду известной условности этого понятия; мы надеемся сделать это впоследствии, когда накопится достаточно точных данных о распределении по размерам не только пор, но и частиц, составляющих скелет пористых адсорбентов.

§ 2. Первый структурный тип — непористые адсорбенты

Отметим характерные особенности адсорбционных свойств непористых адсорбентов, определяемые не химической природой поверхности, а только ее непористой структурой.

Предельно адсорбированное количество молекул в гомологических рядах поверхностно-активных веществ при адсорбции из растворов в неактивных растворителях практически не зависит от длины углеводородного радикала, но лишь от величины площадки, занимаемой молекулой в ориентированном состоянии.

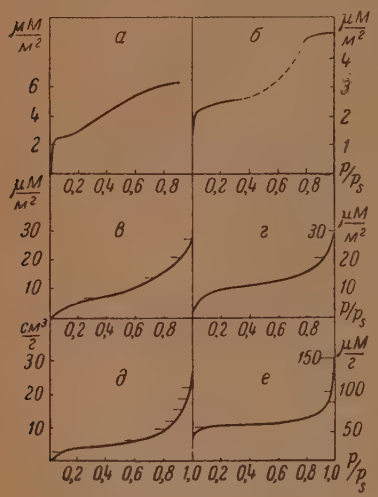


Рис. 1.

а — изотерма адсорбции паров бутилового спирта на ртути по Берингу при 35° С; *б* — изотерма адсорбции паров гептана на ртути по Райдилу и Кемпбеллу; *в* — изотерма адсорбции паров бензола на кварцевом стекле по Пальмеру; *г* — изотерма адсорбции паров метана при —205,7°С на стекле по Иттербику и Верейкену; *д* — изотерма адсорбции паров воды (при 25°) и азота (при — 195°) на анатазе по Гаркинсу и Юра; *е* — изотерма адсорбции паров метилового спирта на сернокислом барии по Берингу и Серпинскому

Изотермы адсорбции паров и расслаивающихся растворов имеют S-образную форму; при приближении к насыщению толщины адсорбционных слоев не превышают двух-пяти молекул, по крайней мере вплоть до относительного давления $p/p_s = 0{,}9$. Адсорбционные пленки подчиняются простым уравнениям состояния. Адсорбционный гистерезис отсутствует.

Поверхность непористого адсорбента практически равна поверхности адсорбционной пленки вблизи насыщения парами и поэтому может быть определена абсолютным методом Гаркинса и Юра [4]. Результаты оценки поверхности независимыми методами (по скорости растворения [17], из электронномикроскопических исследований, Л. В. Радушкевич [18]) близки к результатам ее оценки адсорбционными методами.

На рис. 1 и 2 приведены примеры изотерм адсорбции паров и растворенных веществ на непористых адсорбентах различной природы (вода, ртуть, сернокислый барий, кварц, анатаз, стекло и т. п.).

На рис. 1, *а* и *б* приведены изотермы адсорбции паров бутилового спирта (Беринг) и гептана (Райдил и Кемпбелл [19]) на ртути, вычисленные с помощью уравнения Гиббса из измерений поверхностного натяжения в атмосфере этих паров. Из рисунка видно, что с ростом относительного давления происходит заполнение мономолекулярного слоя, которое вначале соответствует горизонтальному расположению молекул, а затем наиболее плотному. Даже при $p/p_s = 0{,}7$—$0{,}9$ слой еще остается мономолекулярным.

На рис. 1, *в* и *г* приведены изотермы адсорбции паров бензола на кварцевом стекле (Пальмер [20]) и на обыкновенном стекле (Иттербик и Верейкен [21]). Поверхность адсорбентов была определена в первом случае по скорости растворения, во втором — непосредственным измерением внеш-

ней поверхности стеклянных пластинок. Горизонтальными черточками на рисунках приблизительно отмечены величины адсорбции, достаточные для плотного заполнения первого, второго и т. д. слоев.

На рис. 1, *д* приведены изотермы адсорбции паров воды (25°) и азота (—195°) на анатазе (Гаркинс и Юра [22]), поверхность которого была определена абсолютным методом, а на рис. 1, *е* — изотерма адсорбции паров метилового спирта на сернокислом барии (Беринг и Серпинский [18, 23]), поверхность которого была определена рядом независимых методов. Горизонтальными черточками приблизительно отмечены величины адсорбции, достаточные для плотного заполнения первого, второго и т. д. слоев.

Случаи адсорбции из растворов непористыми адсорбентами сопоставлены на рис. 2. На рис. 2, *а* приведена изотерма адсорбции (кривая *1*)

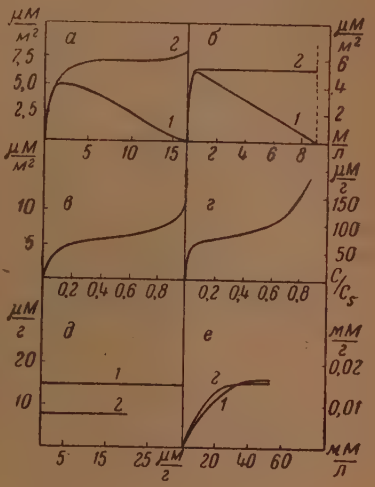


Рис. 2

а — изотерма адсорбции $\Gamma^{(v)}$ (кривая *1*) и полного содержания в поверхностном слое α (кривая *2*) этилового спирта на поверхности водных растворов по данным Гуггенгейма и Адама. *б* — изотерма адсорбции *1* и полного содержания в поверхностном слое *2* для адсорбции *i*-амилового спирта из растворов в изооктане на поверхности воды и кварца по Бартелу и Беннеру. *в* — изотерма адсорбции фенола из водных растворов на поверхности ртути по Фрумкину, Городецкой и Чугунову; *г* — изотерма адсорбции метилового спирта из растворов в гептане на сернокислом барии по Красильникову; *д* — изотермы адсорбции метилстеарата (кривая *1*) и гликольдипальмитата (кривая *2*) из растворов в бензоле на окиси цинка по Ивингу; *е* — изотермы адсорбции пропионовой (кривая *1*) и стеариновой (кривая *2*) кислот из растворов в бензоле на сернокислом барии по Серпинскому

этилового спирта на поверхности водных растворов, $\Gamma^{(v)}$ (Гуггенгейм и Адам [24]), вычисленная из поверхностных натяжений и активностей растворов, причем на оси абсцисс мы отложили не молярную долю, как у авторов, но молярную объемную концентрацию c (М/л), что позволяет перейти к полному содержанию спирта в поверхностном слое α (кривая *2*):

$$\alpha = \Gamma^{(v)} + \tau c, \tag{1}$$

где τ — толщина поверхностного слоя, которая была нами определена из наклона линейнопадающей ветви изотермы по уравнению, данному Щербаковой и автором [9]:

$$\tau = -\frac{\partial \Gamma^{(v)}}{\partial c}. \tag{2}$$

В этом случае $\tau = 4{,}8$ Å. Из рисунка видно, что кривая α (c) везде соответствует мономолекулярному заполнению, причем площадка на молекулу $\omega = \frac{1}{\alpha}$ соответствует в средней части 22,5 Å² и для наиболее плотного слоя 20,3 Å².

На рис. 2, *б* представлены изотермы адсорбции $\Gamma^{(v)}$ изоамилового спирта из растворов в изооктане на границе с водой и кварцем (Бартел и Беннер [25]), вычисленные из адхезионных натяжений. Вместо молярных долей (у авторов) мы отложили на оси абсцисс молярно-объемную концентрацию. При этом падающие ветви изотерм стали линейными (кривая *1*), что позволило нам по формуле (2) найти $\tau = 5{,}6$ Å и построить изотермы α (кри-

вая 2), не прибегая больше ни к каким допущениям. Эта кривая везде соответствует мономолекулярному заполнению ($\omega = 32$ Å^2).

На рис. 2, *в* и 2, *г* представлены изотермы адсорбции поверхностно-активных веществ из объемно-расслаивающихся растворов: в первом случае изотерма адсорбции $\Gamma^{(1)}$ для фенола из водного раствора (содержащего 2 *N* раствор Na_2SO_4) на ртути, вычисленная из величины межфазных натяжений (Фрумкин, Городецкая и Чугунов [26]), во втором — для метилового спирта из растворов в гептане на $BaSO_4$ определенная непосредственно (Красильниковым). В обоих случаях средняя часть кривых соответствует плотному мономолекулярному заполнению поверхности ориентированными молекулами поверхностно-активных веществ.

На рис. 2, *д* и 2, *е* представлены изотермы адсорбции поверхностно-активных веществ из растворов в неполярном растворителе (бензоле) на непористых гидрофильных адсорбентах, когда адсорбируемые молекулы отличаются размерами. На рис. 2, *д* представлены изотермы адсорбции гликольдипальмитата и метилстеарата на окиси цинка (Ивинг [27]); из рисунка видно, что величины адсорбции обратно пропорциональны размерам площадок, занимаемых этими молекулами в ориентированном состоянии. На рис. 2, *е* показаны изотермы адсорбции пропионовой и стеариновой кислот (Серпинский [18]), молекулы которых резко отличаются по длине радикала, но занимают одинаковые площадки в ориентированном состоянии. Из рисунка видно, что в этом случае на непористом адсорбенте пределы адсорбции одинаковы.

Мономолекулярность ориентированных слоев поверхностно-активных веществ при адсорбции из растворов на непористых твердых телах была доказана непосредственными измерениями адсорбции на порошках с известной поверхностью (Гаркинс и Ганс [28], Киселев и Т. С. Киселева [29]).

§ 3. Примеры структур второго типа — крупно- и однороднопористые адсорбенты

В адсорбентах такой структуры кривые распределения объема пор по величинам эффективных их радиусов обладают резким максимумом; в изученных нами случаях таких структур максимум соответствовал величинам эффективных радиусов от 20 до 50 Å. Свойства поверхности таких адсорбентов во многом приближаются к свойствам непористых поверхностей соответствующей природы. Усиление адсорбционного потенциала в крупных порах незначительно, поэтому изотермы адсорбции паров углеводородов на гидрофильных адсорбентах такого типа начинаются очень отлого в соответствии с малой теплотой смачивания ими (см. рис. 10, *а*). Для активных углей этого типа также характерна S-образная изотерма адсорбции паров.

Для адсорбентов этого типа возможны надежные определения удельной поверхности разными методами. Поверхность скелета s и поверхность адсорбционной пленки у начала капиллярной конденсации s' практически совпадают. Обычно величины удельной поверхности таких адсорбентов составляют от 100 до 400 м^2/г, в зависимости от толщины стенок скелета.

Вслед за начальным адсорбционным процессом наступает резко выраженная капиллярная конденсация паров и капиллярное расслаивание растворов.

При адсорбции из растворов в неактивных растворителях представителей гомологического ряда спиртов или кислот предельная адсорбция падает с ростом длины углеводородной цепи. При этом наблюдается постоянство предельно адсорбированного объема, и только для особо крупнопористых структур предельно-адсорбированный объем несколько увеличивается.

На рис. 3 приведены примеры изотерм адсорбции сильно-адсорбирующихся паров крупно- и однороднопористыми гидрофильными адсорбентами

этого структурного типа. На рис. 3, *а* представлена изотерма адсорбции паров аргона крупнопористым стеклом (Эмметт и Де-Витт [30]), на рис. 3, *б* — изотерма адсорбции паров азота алюмосиликатным катализатором *I* (Джойнер, Вейнбергер и Монтгомери [31]), на рис. 3, *в* — изотерма адсорб-

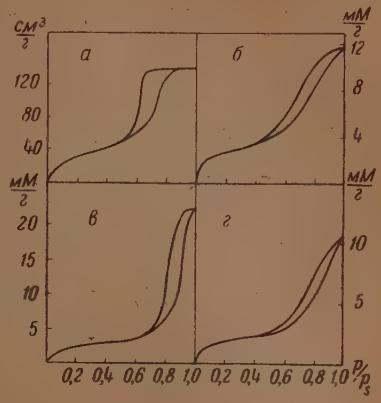


Рис. 3

а — изотерма адсорбции паров аргона при —183° пористым стеклом по Эмметту и ДеВитт; *б* — изотерма адсорбции паров азота алюмосиликатным катализатором *I* по Джойнеру, Вейнбергеру и Монтгомери; *в* — изотерма адсорбции паров метилового спирта крупнопористым стекловидным силикагелем по Киселеву, Микос, Романчук и Щербаковой; *г* — изотерма адсорбции паров метилового спирта крупнопористым адсорбентом типа алюмокремнегеля (Джигит и Киселев)

ции паров метилового спирта крупнопористым стекловидным силикагелем (Киселев, Микос, Романчук, Щербакова [14]) и на рис. 3, *г* — изотерма адсорбции паров метилового спирта крупнопористым адсорбентом типа алюмокремнегеля (Джигит и Киселев).

В табл. 1 приведены результаты вычислений Микос и автора этой работы [7] величин удельных поверхностей ряда адсорбентов этого структурного типа — скелета s (методами Брунауера, Эмметта и Теллера [32],

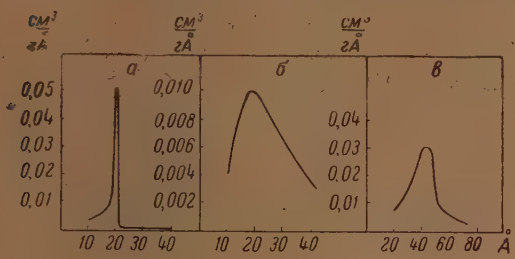


Рис. 4. Типичные кривые распределения объема пор по величинам эффективных радиусов (по Томсону) для адсорбентов второго структурного типа.

Кривая *1* — пористое стекло (см. рис. 3, *а*); кривая *2* — адсорбент типа алюмокремнегеля (см. рис. 3, *г*), кривая *3* — стекловидный силикагель (см. рис. 3, *в*)

Гаркинса и Юра и др.) и адсорбционной пленки, образовавшейся к началу гистерезиса s' (методом автора [2, 7, 33]). Из табл. 1 видно, что для адсорбентов этого структурного типа поры имеют доступный «открытый» или «бутылкообразный» характер; величины s и s' практически совпадают, подобно величинам s и s_s для адсорбентов первого структурного типа.

На рис. 4 приведены примеры кривых распределения объема пор по величинам эффективных радиусов (вычисленных из формулы Томсона) для адсорбентов второго структурного типа.

Наклон линейно падающей ветви изотерм адсорбции из растворов, смешивающихся с растворителем поверхностно-активных веществ, выражает в этом случае не толщину адсорбционного слоя, но объем адсорбционного пространства v_a, близкий к объему микропор [9, 15, 16]:

$$v_a = -\frac{\partial x}{\partial c}, \qquad (2')$$

где x — адсорбция на 1 г адсорбента.

Таблица 1

Результаты оценки величин удельных поверхностей скелета s и адсорбционной пленки у начала гистерезиса s' для адсорбентов второго структурного типа по Киселеву и Микос

№ по пор.	Адсорбент	Удельная поверхность м²/г		№ ссылок
		скелета s	пленки s'	
1	Пористое стекло	120	110	30
2	Алюмосиликатный катализатор I	210	205	31
3	Катализатор А	120	130	34
4	Окись магния (2642)	145	145	35
5	» » (2652-S)	140	130	35
6	» » (X P)	215	250	35
7	» » (2652)	120	135	35
8	Гель окиси железа	120	120	36,37
9	Гель окиси железа	140	140	38
10	Гель окиси титана, 300°	140	140	39
11	Силикагель 500°	330	340	40
12	Силикагель	280	300	14
13	Силикагель № 21	360	350	16
14	Силикагель К	430	350	*
15	Силикоалюмогель	240	200	*

* По данным Древинга, Лихачевой и Джигит.

Примеры изотерм адсорбции поверхностно-активных веществ из объемно расслаивающихся растворов приведены на рис. 5. Благодаря эффекту капиллярного расслаивания [13] эти изотермы напоминают изотермы адсорбции паров с капиллярной конденсацией, изображенные на рис. 3. На рис. 5, *а* представлена изотерма адсорбции метилового спирта

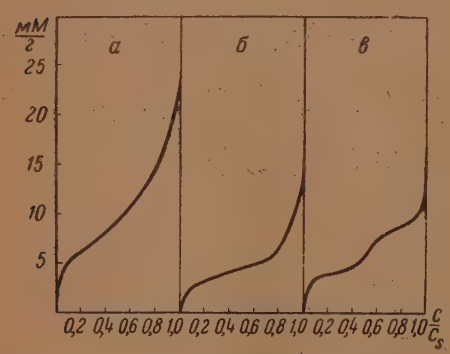


Рис. 5. Изотермы адсорбции поверхностно-активных веществ из объемно-расслаивающихся растворов с обширной областью капиллярного расслаивания:

а — метиловый спирт из растворов в гептане при 0° и 20°; *б* — уксусная кислота из растворов в гептане при 0° на крупнопористом стекловидном силикагеле (см. рис. 3, *в*); *в* — метиловый спирт из растворов в гептане при 0° на крупнопористом адсорбенте типа алюмокремнегеля (см. рис. 3, *г*)

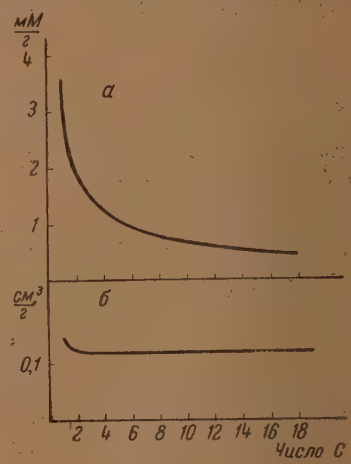


Рис. 6. Зависимость предельно адсорбированного из растворов в CCl_4 количества миллимолей (мМ/г) и предельно адсорбированного объема (см³/г) нормальных спиртов и кислот от числа углеродных атомов в молекуле для случая адсорбции на крупнопористом адсорбенте типа алюмокремнегеля (Джигит, Зайцева и Киселев)

из растворов в гептане на крупнопористом стекловидном силикагеле № 21 (см. [16]), полученная в работе Джигит, Киселева и Красильникова [13], на рис. 5, *б* — изотерма адсорбции уксусной кислоты при 0° из раство-

ров в гептане на крупнопористом силикагеле (см. рис. 3, *в*), полученная Красильниковым и автором этой работы [41], и на рис. 5, *в* — изотерма адсорбции метилового спирта из растворов в гептане при 0° на крупнопористом алюмокремнегеле (Зайцева и Киселев).

Типичный пример выполнения правила постоянства предельно адсорбированного объема при адсорбции из растворов крупнопористым алюмокремнегелем (Джигит, Зайцева и Киселев) показан на рис. 6. Из рисунка видно заметное уменьшение величины предельной адсорбции в мМ/г и практическое постоянство предельно адсорбированного объема (см³/г) при увеличении числа углеродных атомов в молекуле спиртов и кислот от 1 до 18.

Некоторые активные угли относятся к этому же структурному типу, хотя обычно они менее однородны по пористости. Для углей очень трудно

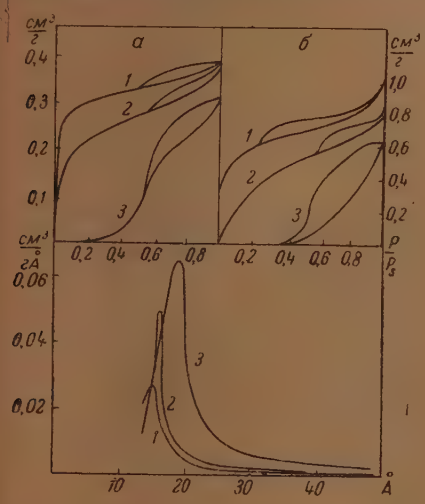


Рис. 7

а — изотермы адсорбции паров пентана *1*, метилового спирта *2* и воды *3* на обеззоленном березовом активированном угле (№ 1); *б* — изотермы адсорбции паров нормального бутилового спирта *1*, метилового спирта *2* и воды *3* на обеззоленном кровяном угле (№ 69); *в* — кривые распределения объема пор угля № 69 (см. рис. 7, *б*) по величинам эффективных радиусов, оцененные из изотерм десорбции паров бутилового спирта (кривая *1*), метилового спирта (кривая *2*) и воды (кривая 3)

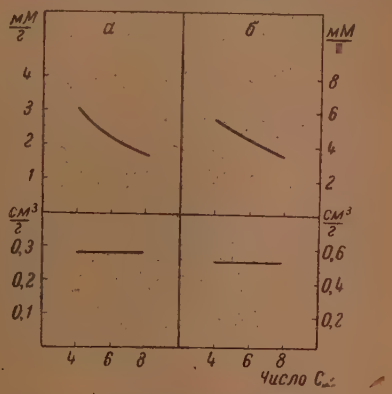


Рис. 8. Зависимость предельной адсорбции (в мМ/г, наверху) и предельно адсорбированного объема (см³/г, внизу) от числа углеродных атомов в молекулах нормальных кислот и спиртов

а — для обеззоленного березового активированного угля; *б* — для косточкового активированного угля

детально исследовать характер микропор, так как адсорбирующиеся молекулы органических паров заполняют их обычно еще до начала капиллярной конденсации. В этом отношении большую помощь оказывает исследование адсорбционно-десорбционных изотерм водяных паров, подробно изученных Дубининым и Завериной [42]. На рис. 7, *а* сопоставлены изотермы адсорбции паров пентана, метилового спирта и воды на угле № 1 этого типа (Древинг и Киселев [2]) и на рис. 7, *б* — изотермы адсорбции паров бутилового спирта, метилового спирта и воды на угле № 69 (Джигит и Киселев). Угли с особенно крупными порами (из СО) были исследованы в работе Дубинина и Тимофеева [43]. Набор углей с разными структурами, в частности крупнопористыми, был исследован в работе Дубинина и Завериной [43, 44] и Джигит, Дубинина, Киселева и Щербаковой [12].

Для углей, изотермы адсорбции паров которыми были приведены на рис. 7, мы подробно исследовали адсорбцию органических кислот и спиртов из водных растворов. На рис. 8, *а* и *б* представлены найденные Щербаковой и Киселевым [9] и Джигит, Зайцевой и Киселевым зависимости предельно адсорбированных величин (мМ/г и см³/г) от числа углеродных атомов в молекулах поверхностно-активных веществ (нормальных жирных кислот и спиртов). Сходство с результатами для крупно- и одно-

роднопористых гидрофильных адсорбентов видно из сопоставления с рис. 6. Адсорбция из растворов на высокоактивном косточковом угле была подробно исследована в работе Джигит, Киселева, Тереховой и Щербаковой [15].

Для адсорбентов второго структурного типа характерно быстрое достижение адсорбционного равновесия.

§ 4. Примеры структур третьего типа — тонко- и однороднопористые адсорбенты

Сюда относятся, например, гидрофильные адсорбенты, применяемые для осушки газов: они поглощают водяные пары в больших количествах при низких давлениях. Многие активные угли обладают структурой этого типа. Поры таких адсорбентов однородны по размерам, но очень тонки. Они заполняются практически еще в чисто адсорбционном процессе; капиллярная конденсация или не имеет места совсем, или выражена очень слабо, за исключением особого случая воды на угле. Благодаря усилению дисперсионного члена адсорбционного потенциала в тонких порах адсорбция паров происходит очень интенсивно в области малых относительных давлений: изотермы адсорбции сначала круто поднимаются, а затем рост адсорбции резко замедляется и прекращается совсем еще при средних относительных давлениях. Внешне такие изотермы напоминают изотерму Лэнгмюра, однако было бы неправильно трактовать их как изотерму Лэнгмюра, как это делают, например, Брунауер, Эмметт и Теллер в отношении тонкопористых активных углей [32]. Если на большом интервале давлений изотерма и следует этому уравнению, то его надо здесь рассматривать лишь как эмпирическую интерполяционную формулу, так как в этом случае адсорбция достигает предела не потому, что заполнены все изолированные и энергетически равноценные особые места на поверхности, как требует теория Лэнгмюра, но потому, что плотно заполнены все поры адсорбента.

Поэтому определение удельной поверхности скелета таких адсорбентов затруднено. Предпосылки и допущения, лежащие в основе методов определения s, в этом случае не выполняются. Кроме того, даже для молекул очень маленьких размеров здесь сказывается наложение адсорбционного потенциала противоположных стенок пор, так что представление о послойном заполнении адсорбционного пространства не применимо.

Методы капиллярной конденсации сохраняют свою силу, но не могут дать полного представления о структуре микропор, так как в этом случае на долю капиллярной конденсации остается лишь малая часть пространства в порах. Поэтому определение s' с помощью термодинамической теории капиллярной конденсации приводит к величинам поверхности пленки, меньшим возможной поверхности скелета и зависящим от природы адсорбируемого пара, так как от нее зависит доля предварительно заполненного пространства в порах в первичном адсорбционном процессе.

Поэтому для изучения структуры тонких пор и поверхности s', которую можно рассматривать в этом случае как нижний предел или минимальную величину поверхности адсорбента, в этом случае особенно пригодны пары воды, так как размер молекул воды очень мал, и благодаря этому и полярной их природе в тонких порах по отношению к воде не происходит резкого усиления адсорбционного потенциала. Поэтому в первичном адсорбционном процессе даже в случае гидрофильных адсорбентов будет заполнено не все пространство в порах, и на долю капиллярной конденсации останется еще значительная его часть, что позволяет оценить в большем интервале кривую распределения объема пор по значениям эффективных радиусов и определить наибольшую величину s'*.

* Если только скелет адсорбента по отношению к воде является жестким. На появление гистерезиса при сорбции паров воды в адсорбентах этого типа обратила внимание Кёлинг [1], связав это с полярной природой ее молекул.

На рис. 9 представлены изотермы адсорбции паров метилового спирта *1* и воды *2* на тонкопористом стекловидном силикагеле № 39 [16]. Из рис. 9 видно появление области капиллярной конденсации при переходе к парам воды. Благодаря резкому усилению адсорбционного потенциала при переходе от структуры второго к структуре третьего типа изотермы адсорбции даже в случае углеводородов на гидрофильных адсорбентах резко изменяют свою форму: они круто поднимаются в области малых относительных давлений и быстро достигают предела, соответствующего плотному заполнению всех пор. Это видно из рис. 10, на котором сопоставлены изотермы адсорбции паров

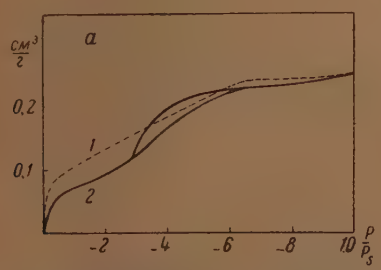


Рис. 9. Изотермы адсорбции паров метилового спирта *1* и воды *2* на тонкопористом стекловидном силикагеле № 39

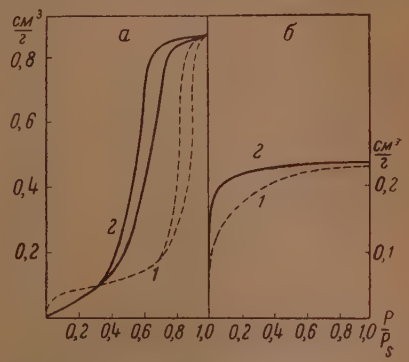


Рис. 10. *а* — изотермы адсорбции паров метилового спирта *1* и гептана *2* на крупно- и однороднопористом силикагеле; *б* — изотерма адсорбции метилового спирта *1* и толуола *2* на тонкопористом силикагеле с нанесенной окисью алюминия

(в см³ жидкости на г) метилового спирта *1* и углеводорода *2* на гидрофильных адсорбентах второго (рис. 10, *а*) и третьего (рис. 10, *б*) структурных типов. В первом случае изотерма адсорбции паров углеводорода начинается более отлого, чем для метилового спирта, во втором более круто.

В табл. 2 дается сравнение результатов оценки удельной поверхности скелета s, произведенной формальным применением метода Брунауера, Эмметта и Теллера [31, 45, 16], и удельной поверхности s', найденной из общей термодинамической теории капиллярной конденсации [2, 7, 33]. Из табл. 2 видно, что величины s' меньше s; они дают представление о минимальном значении удельной поверхности таких адсорбентов.

Таблица 2

Результаты оценки величин удельной поверхности скелета s (формальным применением методов Брунауера, Эмметта и Теллера) и адсорбционной пленки у начала гистерезиса s' для адсорбентов третьего структурного типа

№ по пор.	Адсорбент	Адсорбируемый пар	Удельная поверхность м²/г		№ ссылок
			скелета s	пленки s'	
1	Алюмосиликатный катализатор II	азот	(270)	120	31
2	Катализатор H—G	азот	(224)	100	45
3	Силикагель № 39	метиловый спирт	(400)	—	16
		вода		230	
4	Алюмогель	метиловый спирт	(200)	75	по Киселеву и Мороховец

Для адсорбции из растворов на таких адсорбентах характерно отсутствие капиллярного расслаивания (рис. 11) и очень резкое сокращение

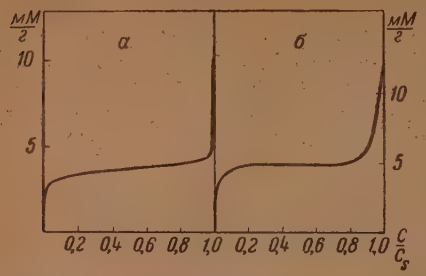


Рис. 11. Изотермы адсорбции из объемно-расслаивающихся растворов на адсорбентах третьего структурного типа:

а—адсорбция фенола из растворов в гептане на тонкопористом силикагеле (Красильников и Киселев); *б* — адсорбция метилового спирта из растворов в гептане на тонкопористом силикагеле, на который нанесена окись алюминия (см. рис. 10, *б*).

адсорбции высокомолекулярных членов гомологических рядов поверхностно-активных веществ, приводящее уже не к постоянству или слабому

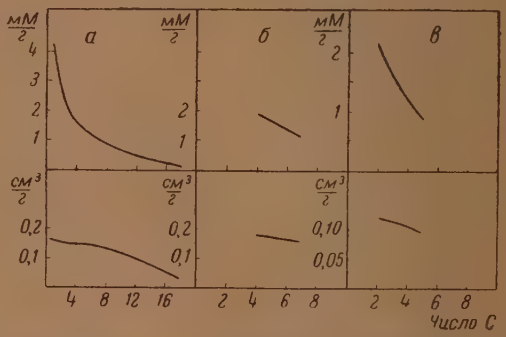


Рис. 12. Зависимость предельной адсорбции в мМ/г, (наверху) и предельно адсорбированного объема (см³/г, внизу) от числа углеродных атомов в молекулах нормальных кислот и спиртов:

а—для тонкопористого силикагеля, содержащего Al_2O_3; *б*—для тонкопористого угля из сахара; *в*—для тонкопористого угля из кокосовых орехов (образец № 8)

росту, как для структур второго типа, но к заметному сокращению предельно адсорбируемого объема. Последнее видно из рис. 12, *а*, полученного Джигит, Зайцевой и Киселевым для адсорбции нормальных спиртов и кислот из растворов в CCl_4 на тонкопористом силикагеле, содержащем Al_2O_3, из рис. 12, *б* — для тонкопористого угля [12] и из рис. 12, *в* — для другого тонкопористого угля [46].

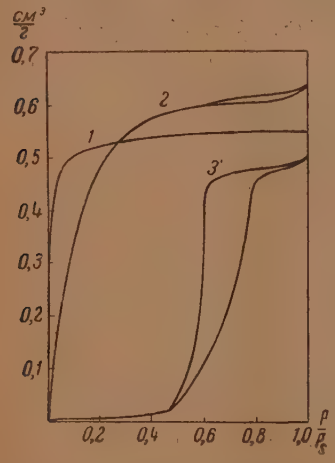


Рис. 13. Изотермы адсорбции паров бутилового спирта *1*, метилового спирта *2* и воды *3* на тонко- и однороднопористом сахарном угле 78-е

Исследовать пористость активных углей этого структурного типа по адсорбции паров трудно, так как усиление потенциала в тонких порах особенно велико и приводит к практическому отсутствию капиллярной конденсации даже для метилового спирта. На рис. 13 сопоставлены изотермы адсорбции паров бутилового *1* и метилового *2* спиртов и воды *3*, полученные Джигит и Киселевым для весьма тонко- и однороднопористого угля № 78-е, приготовленного из сахара Дубининым.

Для адсорбентов третьего структурного типа большую важность представляют исследования адсорбции из растворов молекул различных размеров, в особенности «сфероподобных» (например, третичных спиртов). Полученные нами результаты указывают на резкое сокращение адсорбируемого объема

этих веществ с ростом «радиуса» их молекулы. На основе этих исследований, повидимому, удастся построить кривые распределения объема пор по размерам совершенно независимо от явлений капиллярной конденсации.

Для адсорбентов третьего структурного типа уже заметна медленность достижения адсорбционных равновесий.

К особо тонкопористым адсорбентам относятся слабо дегидратированные шабазиты, некоторые гели, активированные угли с малой величиной обгара. Эти структуры характеризуются резко выраженным эффектом ультрапористости даже по отношению к молекулам самых малых размеров. Их адсорбционная способность часто вообще очень низка. Адсорбционное равновесие достигается крайне медленно. При адсорбции из растворов сильно адсорбирующихся, но больших по размерам молекул из низкомолекулярного неактивного растворителя на таких адсорбентах преимущественно адсорбируется слабоадсорбирующийся растворитель, так что, например, уголь может вести себя как квазигидрофильный адсорбент.

Эффект ультрапористости малоактивных углей изучался подробно [11, 42, 47, 48], особенно в связи с «обращением ряда Траубе», при адсорбции из растворов и для теплот смачивания в гомологических рядах жирных кислот и спиртов.

§ 5. Примеры структур четвертого типа — адсорбенты со смешанной пористостью

Эти адсорбенты характеризуются весьма размытым распределением пор по радиусам. Часто наряду с тонкими микропорами и даже с ультра-

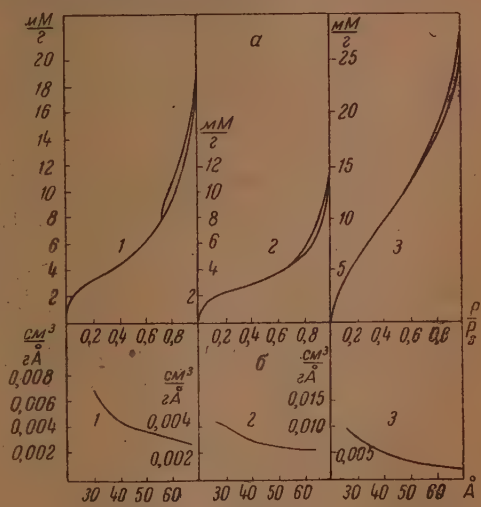


Рис. 14.

а — изотермы адсорбции паров метилового спирта адсорбентами четвертого структурного типа: меловидным силикагелем *1*, меловидным алюмокремнегелем *2*, активным хлорцинковым углем *3*; *б* — кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для адсорбентов четвертого структурного типа: меловидного силикагеля *1*, меловидного алюмокремнегеля *2*, активного хлорцинкового угля *3*

порами адсорбенты этого типа обладают переходными порами и макропорами самых разнообразных размеров. Этот тип структуры весьма распространен в природе: естественные кремнегели, диатомиты, трепела и тому подобные вещества относятся к этому типу. Многие искусственные силикатные адсорбенты также обладают структурой этого типа, например меловидные силикагели и некоторые алюмокремнегели. Многие активные угли, полученные при больших степенях обгара из органических материалов, не обладающих правильной структурой, относятся к этому же типу.

Благодаря тому, что в области переходных пор кривая распределения в этом случае носит размытый характер, и имеется постепенное изме-

нение размеров пор часто даже вплоть до самых крупных пор, видимых под обыкновенным микроскопом, изотермы адсорбции паров на адсорбентах такой структуры не дают новой точки перегиба в области больших относительных давлений, но асимптотически приближаются к оси $p/p_s = 1$ (рис. 14).

Так как в такого типа адсорбентах часто присутствуют и очень тонкие поры, то для них характерны и некоторые черты адсорбентов III типа: медленное достижение равновесия в области малых относительных давлений (когда заполняются наиболее тонкие поры), заметное уменьшение предельно адсорбируемого объема при адсорбции из растворов больших молекул, а также неравенство $s' < s$ [16].

§ 6. Примеры нежестких структур — адсорбенты, структура которых изменяется в самом сорбционном процессе

Несмотря на огромное распространение в природе (глины, органические волокнистые материалы, белковые вещества и т. п.) структурные характеристики и адсорбционные свойства адсорбентов этого типа изучены очень мало. Мы остановимся здесь на примере алюмосиликатных адсорбентов (естественном бентоните и искусственных адсорбентах типа алюмокремнегелей) и геле окиси алюминия. Эти вещества проявляют аномально большую сорбционную способность по отношению к воде.

Монтмориллонит, представляющий основной глинистый минерал, входящий в состав бентонита, обладает способностью изменять свою структуру при поглощении воды. Это обнаруживается по отчетливому изменению рентгенограмм. Наблюдавшееся увеличение параметра вдоль оси c обычно объяснялось (Гофман, Эндель и Вильм [49]) соответствующим расширением вдоль этой оси самой решетки монтмориллонита или раздвиганием друг относительно друга отдельных тонких пластинок, представляющих не связанные обломки высокодисперсного минерала (Шоу [50]). Адсорбирующиеся вещества проникают между этими тонкими пластинками и вызывают обнаруживаемый на рентгенограммах эффект расширения *.

Гендриксом, Нельсоном и Александером [52] было найдено, что сорбция водяного пара монтмориллонитом в огромное число раз (до пятидесяти) превосходила сорбцию паров азота вблизи температуры его кипения. В случае полярных молекул воды адсорбент проявлял как бы гораздо большую «поверхность», чем в случае неполярных молекул азота. Таким образом, при сорбции паров воды монтмориллонит как бы изменял свою структуру в самом сорбционном процессе. Аналогичное явление было наблюдено Шоу [53] для некоторых белков.

В нашей лаборатории были исследованы адсорбционные свойства бентонита (монтмориллонитовой глины) Огланлинского месторождения (в работе Беринга, Древинга, Киселева, Серпинского и Щербаковой).

На рис. 15 сопоставлены изотермы адсорбции паров углеводорода и паров воды на бентоните, подвергнутом катионному замещению на ион водорода. В случае углеводорода равновесие достигается быстро, в случае воды — весьма медленно. Формальное применение метода Брунауера, Эмметта и Теллера приводит в случае воды к поверхности s в 350 м²/г, а в случае углеводородов — в 50 м²/г. Величина же s', оцененная методом капиллярной конденсации, и в том и в другом случае составляет около 50 м²/г. Создается впечатление, что основная пористость сухого бентонита соответствует поверхности в 50 м²/г, но в случае сорбции воды происходит разбухание скелета за счет глубоко идущей гидратации.

* Независимо от той или иной интерпретации, изменение рентгенограммы монтмориллонита при поглощении им ряда жидкостей и паров остается, повидимому, несомненным. Юсупова и Селлецкий [51] обнаружили увеличение параметров монтмориллонита в нефтеносных районах.

В случае нанесения окиси алюминия (пропиткой солями алюминия) на прокаленный при 500° силикагель эффекта дополнительной сорбции воды не наблюдается (Киселев, Романчук и Фрост), в случае же алюмокремнегелей, полученных совместным осаждением и затем прокаленных, эффект резкого увеличения сорбции водяных паров сказывается чрезвычайно сильно. Особенно сильная гидратация при сорбции водяных паров была наблюдена в нашей лаборатории для активной окиси алюминия, полученной гидролизом хлористого алюминия (Смирнова, Киселев и Фрост). Только после нескольких месяцев выдерживания в адсорбционной установке при попеременном проведении адсорбционно-десорбционных опытов удалось получить устойчивые обратимые кривые для воды (рис. 16).

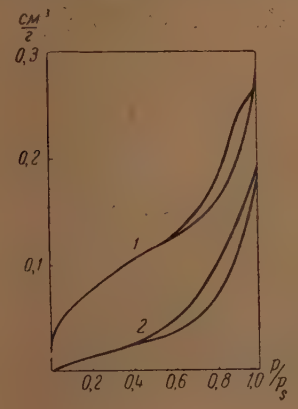


Рис. 15. Изотермы сорбции паров воды *1* и 2-метилбутана *2* бентонитом; на оси ординат — объем поглощенной жидкости (см³/г)

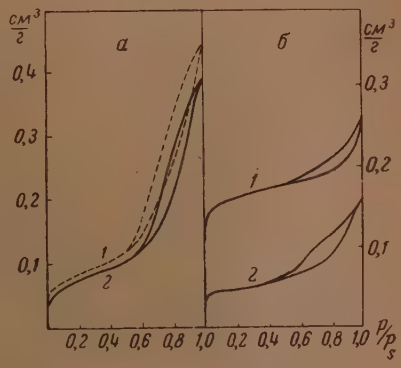


Рис. 16. Изотермы сорбции паров воды *1* и метилового спирта *2*:

а — алюмокремнегелем и *б* — активной окисью алюминия; на оси ординат — объем поглощенной жидкости (см³/г)

Эти примеры показывают, что явление изменения структуры адсорбентов при поглощении молекул определенной природы связано с процессами значительно более сложными, чем обычная ван-дер-ваальсова (физическая) адсорбция.

Сорбционные процессы в эластических гелях, как неорганических, так и органических осложнены, вероятно, более или менее аналогичными явлениями. Детальное исследование структуры таких тел комплексными методами при различных степенях искажения первоначального скелета представляет большой интерес.

§ 7. Примеры важных в практическом отношении промежуточных структур между вторым и третьим типами — адсорбенты с высокоразвитым объемом тонких пор и наличием развитой сети однородных пор переходных размеров

Эти структуры обладают большими достоинствами, так как в них представлен большой объем тонких пор, обеспечивающий высокую адсорбционную способность при низких давлениях, наряду с развитой сетью однородных пор переходных размеров, обеспечивающей быстрый перенос адсорбирующихся веществ или быстрый обмен компонентов реакции при каталитических процессах.

В этом случае поверхность адсорбционной пленки у начала гистерезиса s' заметно меньше поверхности скелета s вследствие сокращения наружной поверхности пленки за счет заполнения тонких пор в первоначальном адсорбционном процессе.

Изотермы адсорбции паров и растворенных веществ круто поднимаются в области малых концентраций. Для адсорбции из растворов характерны высокие величины адсорбционного объема (до 0,6 см³/г). Выполняется правило постоянства предельно-адсорбированного объема для не очень больших молекул и наблюдается заметное снижение этого объема для адсорбирующихся молекул больших размеров.

К этому структурному типу относятся многие силикагели, катализаторы и активные угли, применяемые для быстрого поглощения газов и паров при невысоких концентрациях. Некоторые из активных углей этого типа обладают также и большим объемом микропор.

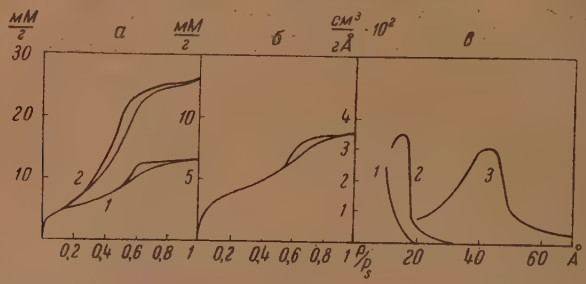


Рис. 17. Изотермы адсорбции паров адсорбентами с промежуточной структурой между вторым и третьим типом:

а—стекловидный силикагель № 45—пары метилового спирта *1* и воды *2*; *б*—стекловидный алюмокремнегель — пары метилового спирта; *в*—кривые распределения объема пор по величинам эффективных радиусов для адсорбентов третьего типа *1*, промежуточного типа *2* и второго типа *3* (см. изотермы на рисунках 3, *в*; 9 — *2* и 17, *а*)

На рис. 17 представлены изотермы адсорбции паров стекловидными силикагелем и алюмокремнегелем такого типа и кривая распределения их пор по радиусам, которая занимает промежуточное место между соответствующими кривыми для второго и третьего структурных типов [16]. Зависимость предельно адсорбированных количеств от длины углеводородного радикала для адсорбентов этого типа также имеет промежуточный характер.

§ 8. Воспроизведение структур различных типов

Для успешного практического применения весьма важно не только уметь анализировать и классифицировать структуры известных адсорбентов, но и научиться воспроизводить те структуры, которые являются наиболее эффективными по отношению к данному адсорбционному или каталитическому процессу в заданных статических или динамических условиях.

В этом направлении уже сделаны первые шаги. Например, в комплексной работе Борескова, Киселева и их сотрудников [16] была показана возможность получения силикагелей весьма разнообразных структур. При прокаливании силикагелей при разных температурах происходит изменение их структуры в сторону уплотнения, уменьшения объемов пор. Однако для силикагелей разных структурных типов это изменение проходит по-разному. Подбирая способы приготовления и температуру прокаливания, можно получить, таким образом, любую наперед заданную структуру силикагеля*.

В случае активных углей можно получить различные структуры, изменяя исходное органическое вещество, способы его обработки и спо-

* Возможность получения силикагелей различных структурных типов была недавно показана Неймарком с сотрудниками [54]; пористые стекла различных типов изучены Ждановым [55].

собы активации. Этот вопрос был особенно подробно исследован в работах Дубинина и его сотрудников [42, 43, 44].

Можно сказать, что основные трудности здесь уже преодолены и открыт путь к дальнейшему, не грубо эмпирическому, но вполне сознательному синтезу такого рода структур. Эти успехи не были бы достигнуты без анализа структур пористых адсорбентов адсорбционными методами.

В дальнейшем весьма важно было бы продолжать работу по усовершенствованию адсорбционных методов и комплексированию их с рентгено- и электроноструктурными методами и методом электронного микроскопа. Весьма большую важность представляет также вопрос об энергетической характеристике поверхности и пористости адсорбентов различных структурных типов, который мы надеемся рассмотреть впоследствии.

Выводы

1. Адсорбционные свойства активных адсорбентов в сильной степени зависят от отруктуры их поверхности и пор. Эта зависимость часто проявляется одинаково на адсорбентах самой различной химической природы. Для систематики имеющегося материала и для правильного подбора структуры адсорбента для конкретных применений удобно составить классификацию основных структурных типов.

2. Мы различаем следующие структурные типы: I — непористый; II — крупно- и однороднопористый; III — тонко- и однороднопористый; IV — смешанный.

3. Предлагаемая классификация в известной мере условна. По мере уточнения методов исследования, накопления новых опытов и приготовления новых адсорбентов она должна уточняться, обобщаться и усовершенствоваться.

4. Резкой границы между выделяемыми нами структурными типами нет. Имеются адсорбенты со смешанными или переходными структурами. Однако отнесение адсорбента к определенному структурному типу на основании небольшого числа стандартных испытаний позволяет предсказать в основном многие его адсорбционные свойства.

5. Скелеты многих адсорбентов различных исходных структурных типов испытывают изменения под влиянием сорбции некоторых веществ. В этом случае мы имеем дело с нежесткими структурами.

6. Приведены результаты исследования типичных структур и соответствующие примеры. Указано влияние структурного типа адсорбента на его адсорбционные свойства по отношению к парам и растворенным веществам.

7. Указана необходимость исследования энергетической характеристики адсорбентов с учетом не только их природы, но и их структуры.

Автор выражает глубокую благодарность академику М. М. Дубинину за обсуждение этой работы и ценные советы и Н. Н. Микос и О. М. Джигит за изготовление рисунков.

Московский государственный университет
Лаборатория адсорбции
Институт физической химии Академии Наук СССР
Лаборатория сорбционных процессов
Москва

Поступила
7. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. M. B. Coelingh, Kolloid. Z., 87, 251, 1939.
2. А. В. Киселев, Успехи хим., 14, 367, 1945.
3. М. М. Дубинин, Методы изучения катализаторов. Проблемы кинетики и катализа, 5, 213, 1948.
4. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, том 1, перевод под ред. М. М. Дубинина с дополнениями, ИЛ, 1948.

5. W. D. Harkins, G. Jura, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1362, 1944.
6. S. S. Gregg, J. Chem. Soc. London, **1942**, 597.
7. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, Журн. физ. хим., **22**, 1043, 1948.
8. А. В. Киселев, И. А. Вормс, В. В. Киселева, В. Н. Корноухова, Н. А. Штоквиш, Журн. физ. хим., **19**, 83, 1945.
9. А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, **45**, 257, 1944; Acta Physicochim. URSS, **21**, 539, 1946; Сборник работ по физической химии, 225, АН 1947.
10. А. В. Киселев, В. П. Древинг, В. А. Некрасова, А. Д. Рунов, К. Д. Щербакова, Ученые записки МГУ, Физика, **95**, 132, 1946.
11. М. М. Дубинин, Юбилейный сборник АН СССР, 562, 1947.
12. О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, **54**, **141**, 1946.
13. О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, **58**, 413, 1947.
14. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук, К. Д. Щербакова, Журн. физ. хим., **21**, 1223, 1947.
15. О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова, К. Д. Щербакова, Журн. физ. хим., **22**, 107, 1948.
16. Г. К. Боресков, М. С. Борисова, С. М. Джигит, В. А. Дзисько, В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Журн. физ. хим., **22**, 603, 1948.
17. W. G. Palmer, L. E. Clark, Proc. Roy. Soc. A, **149**, 360, 1935.
18. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Проблемы кинетики и катализа, **6**,
19. E. Rideal, C. Kempbell, Proc. Roy. Soc. A, **187**, 53, 1946.
20. W. G. Palmer, Proc. Roy. Soc., A, **160**, 254, 1937.
21. A. van-Itterbeek, W. Vereycken, Z. phys. Chem., B, **48**, 131, 1941.
22. W. D. Harkins, G. Jura, J. Am. Chem. Soc., **66**, 919, 1944.
23. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН, **58**, 1061, 1947.
24. E. A. Guggenheim, N. K. Adam, Proc. Roy. Soc., A **139**, 218, 1933.
25. F. E. Bartell, F. G. Benner, J. Phys. Chem., **46**, 846, 1942.
26. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, П. Чугунов, Acta Physicochim., **1**, 12, 1934.
27. W. W. Ewing, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1317, 1939.
28. W. D. Harkins, D. Gans, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2804, 1931.
29. А. В. Киселев, Т. С. Киселева, ДАН, **59**, 925, 1948.
30. P. Emmett, T. De-Witt, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1253, 1943.
31. L. G. Joyner, E. B. Weinberger, C. W. Montgomery, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2182, 1945.
32. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., **60**. 309, 1938.
33. А. В. Киселев, Сборник работ по физической химии, 205, АН, 1947.
34. H. E. Ries, R. A. van Nordstrand, J. W. Teter, Ind. Eng. Chem. **37**, 310, 1945.
35. A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker, Ind. Eng. Chem., **39**, 69, 1947.
36. B. Lambert, A. M. Clark, Proc. Roy. Soc. A, **122**, 497, 1929.
37. B. Lambert, A. C. Foster, Proc. Roy Soc. A, **136**, 363, 1932.
38. A. G. Foster, Proc. Roy. Soc., A, **147**, 128, 1934.
39. I. Higuti, Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), **18**, 657, 1939.
40. W. O. Milligan, H. H. Rachford, J. Phys. Coll. Chem., **51**, 333, 1947.
41. А. В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, 1949.
42. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Журн. физ. хим., **21**, 1373, 1947.
43. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Журн. физ. хим., **21**, 1351, 1947.
44. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Acta Physicochim. URSS, 4, 647, 1936.
45. H. E. Ries, R. A. van Nordstrand, W. E. Kreger, J. Am. Chem. Soc., **69**, 35, 1947.
46. R. U. Lemjeux, J. L. Morrison, Canadian J. Research, B, **25**, 440, 1947.
47. Б. В. Ильин, Phys. Z., **30**, 880, 1929.
48. S. Bell, Philip, J. Chem. Soc. (London), **1931**, 1164.
49. H. Hoffmann, K. Endell, D. Wilm, Z. angew. Chem., **47**, 539, 1934.
50. B. T. Shaw, J. Phys. Chem., **46**, 1032, 1942.
51. С. М. Юсупова, И. Д. Седлецкий, ДАН, **46**, 30, 1945.
52. S. B. Hendricks, R. A. Nelson, L. T. Alexander, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1463, 1940.
53. T. M. Shaw, J. Chem. Phys., **12**, 391, 1944.
54. И. Е. Неймарк, Ф. И. Хацет, Р. Ю. Шейнфайн, ДАН, **61**, 1057, 1948.
55. С. П. Жданов, ДАН, **61**, 853, 1948.

СОРБЦИЯ И СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

IV. СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ ФЕНОЛ-АЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина

Значительный принципиальный интерес имеют активные угли, полученные активированием газообразными веществами весьма мелкопористого кокса, не обладающего первичной пористой структурой исходного органического материала. К числу хорошо изученных примеров углей подобного типа относятся активные угли из сахара [1—5]. В процессе термического разложения сахароза проходит стадию расплава. Образующиеся весьма мелкие поры в постепенно затвердевающей массе кокса являются путями выделения газообразных продуктов разложения.

В результате прогрессирующего активирования сахарного кокса газообразными веществами, например углекислым газом при температурах 850—1000°С, возможно получить образцы активных углей с размерами микропор, заключающимися в весьма широком интервале. Для углей с обгарами до 5—7% наблюдается обращение ряда Траубе при адсорбции из водных растворов одноосновных жирных кислот. Это свидетельствует о чрезвычайно мелких микропорах, сравнимых с размерами адсорбируемых молекул. При дальнейшем активировании получаются образцы углей вначале со смешанными адсорбционными рядами, а затем с прямым рядом Траубе. Однако до обгара около 20—25% угли не содержат в заметном количестве микропор, доступных для более крупных молекул красителей, например метиленовой голубой. Измеримой адсорбции метиленовой голубой отвечает обгар около 20—25%, а для конго-красной — около 45—50%. Напротив, предельно активированные угли до обгаров 90—95% столь же хорошо абсорбируют красители с крупными молекулами (метиленовая голубая) или субмикроскопическими коллоидными частицами (конго красная), как обесцвечивающие активные угли. В интервале обгаров 50—80% заключаются образцы, аналогичные по своим адсорбционным свойствам и структуре техническим углям.

Для мелкопористых углей из сахара с малыми обгарами адсорбционное равновесие устанавливается крайне медленно [6]. Этот вывод справедлив не только для адсорбции растворенных веществ.

Таким образом, для научного исследования исходные продукты для активирования, аналогичные сахарному коксу, представляют весьма большой интерес, так как они дают возможность получить активные угли с желаемым характером пористости. С другой стороны, угли из тщательно перекристаллизованной сахарозы практически не содержат золы, что является важным преимуществом при исследовании адсорбции растворенных веществ.

В общем случае источниками беззольных углей могут служить органические вещества, состоящие из углерода, водорода и кислорода или из первых двух элементов, которые хорошо кристаллизуются, способны перегоняться или получаются из продуктов (например, путем конденсации), допускающих очистку перегонкой или кристаллизацией. Эти вещества должны при нагревании разлагаться с выделением углерода. Процессы перегонки и кристаллизации самих веществ или исходных продуктов для их получения служат для предварительной очистки от

возможных примесей неорганических загрязнений, обусловливающих зольность угля.

Одним из возможных способов получения беззольного угля, способного к активированию, является применение фенолальдегидных смол в форме бакелита в стадии С в качестве исходных веществ для карбонизации. Бакелит получается путем конденсации фенола с формальдегидом и оба исходные вещества могут быть предварительно очищены перегонкой от неорганических загрязнений. Бакелит в стадии С практически не содержит кислорода и легко карбонизуется при нагревании с образованием угля. Этот уголь способен к активированию. Идея этого метода предложена Моносзоном и способ применялся в лаборатории Фрумкина для получения активных углей, не содержащих кислорода [7].

Однако адсорбционные свойства углей, полученных путем прогрессирующего активирования, детально не были изучены. В настоящем сообщении излагаются наши исследования по получению активных углей из бакелитового кокса в результате прогрессирующего активирования углекислым газом при различных температурах, по оценке характера пористости углей и изучению их адсорбционных свойств по отношению к парообразным веществам.

Экспериментальная часть

1. Исходным продуктом для активирования служил кокс из бакелитовой смолы. Способ получения собственно бакелита существенно не отличался от описанного в работе Брунса, Поз, Городецкой и Перельман [7]. Образовавшийся твердый прозрачный продукт измельчался и подвергался карбонизации в фарфоровом тигле, закрытом крышкой, при медленном повышении температуры (примерно на 100° в час) до 500 ° С. В интервале температур 300—400° происходило бурное выделение основной массы газообразных продуктов. Полученный из смолы кокс имел вид спекшегося блестящего пористого королька.

Для завершения карбонизации и удаления газообразных продуктов из кокса фракция зерен 0,5—1 мм подвергалась прокаливанию в кварцевой трубке при 1000° С в течение 1/2 часа при разрежении 0,5—1 мм Hg. Эвакуирование осуществлялось масляным насосом. Выход угля составлял 90,2%.

2. Для опытов применялись три серии активных углей из фенолальдегидной смолы, полученные путем прогрессирующего активирования углекислым газом кокса из смолы при температурах 1000° С (угли серии С), 850° С (серия D) и 750° С (серия Е). Активирование производилось во вращающейся кварцевой реторте с равномерной подачей газа через систему кварцевых капилляров в различные точки по длине реторты. Эта аппаратура детально описана ранее [6]. Скорость тока углекислого газа составляла 60 см³/мин, или 3,6 л/час, причем объемы газа соответствуют комнатной температуре (20° С). Так как для изучения каждого угля было необходимо всего около 0,7 г, то для получения образцов, соответствующих различным временам активирования и, следовательно, обгарам, производился отбор проб угля через разные промежутки времени. Для этой цели навеска угля в 10 г помещалась в реторту вращающейся печи и нагревалась до температуры активирования без доступа воздуха. По достижении заданной температуры проводилось активирование. Как только процесс завершался, реторта герметизировалась и вынималась из печи. Охлаждение угля в реторте происходило достаточно быстро и без доступа воздуха. Взвешивание угля позволяло вычислить выход для данной стадии процесса:

$$y = \frac{m_2}{m_1}, \tag{1}$$

где m_1 — навеска угля перед началом и m_2 — в конце активирования и обгар угля x

$$x = 1 - y = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \tag{2}$$

или в процентах

$$x = (1 - y) \cdot 100\%. \tag{2}$$

После отбора пробы угля в 1 г осуществлялся аналогичным образом второй этап активирования и т. д., причем частный выход угля для каждого этапа активирования вычислялся по формуле (1). Если $y_1, y_2, y_3, \ldots, y_n$ представляют частные выходы для последовательных n образцов, соответствующих n этапам активирования, то общий выход угля для n-го образца составляет:

$$y = y_1 \cdot y_2 \cdot y_3, \ldots, y_n, \tag{4}$$

а итоговый обгар определяется по формуле (3). Таким образом вычислялись выход и обгар угля для каждой отобранной пробы.

В наших опытах углекислый газ подавался в существенном избытке по сравнению со стехиометрическим количеством по реакции:

$$C + CO_2 = 2CO,$$

составляющем 2 л CO_2 при 20° С и 760 мм Hg на 1 г сгоревшего углерода. В первом приближении возможно допустить, что при избытке активирующего газа и достаточно хорошем перемешивании угля сгорание углерода происходит практически с постоянной скоростью. При этом подразумевается, что выгорание углерода имеет место во всей массе зерен и зернение угля вплоть до значительных обгаров существенным образом не изменяется. Этот вывод в свое время был экспериментально обоснован Маркиной для гранул угля из антрацита.

При таких допущениях скорость сгорания навески угля следует считать пропорциональной самой навеске m, т. е.

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot m, \qquad (5)$$

где k — константа скорости сгорания угля. Интегрирование уравнения (5) в пределах времени активирования для каждого этапа от 0 до t, когда вес угля изменяется от m_1 до m_2, приводит к следующему выражению для константы скорости сгорания угля:

$$k = \frac{2.30}{t} \lg \frac{m_1}{m_2}. \qquad (6)$$

Вычисление констант k для прогрессирующего активирования углей как из бакелитовой смолы, так и из сахара, позволяет сделать вывод, что константа скорости сгорания угля не изменяется сколь-либо существенно в пределах обгаров от нескольких процентов до 50—60% и для грубой оценки кинетики сгорания угля может приближенно считаться постоянной. В табл. 1 приведены в качестве примеров вычисленные значения констант для углей из бакелитовой смолы и сахара. В первом случае активирование производилось с отбором проб, причем исходная навеска угля в 10 г по-

Таблица 1

Константы скорости сгорания углей в процессе активирования

Уголь	Температура активирования, °С	Обгар в %	k час$^{-1}$	k, среднее
Из бакелитовой смолы	1000	6,3	0,138	0,14
		16,3	0,133	
		22,2	0,143	
		33,4	0,136	
		49,1	0,134	
		88,0	0,235	
	850	3,9	0,0098	0,019
		13,4	0,0188	
		19,5	0,0193	
		40,6	0,0205	
		77,4	0,0375	
Из сахара	1000	3,9	0,078	0,13
		17,6	0,129	
		22,0	0,124	
		37,4	0,117	
		57,9	0,108	
		79,7	0,133	
		95,5	0,221	

зволяла получить в зависимости от обгара от 4 до 1 образцов угля. Во втором случае при получении каждого образца угля применялась новая навеска сахарного кокса в 10 г.

Из опытных данных табл. 1 следует, что представление о постоянстве константы скорости сгорания угля является приближенным. Отклонения наблюдаются для весьма небольших обгаров до 5% и значительных обгаров — свыше 60%. Повидимому, в последнем случае происходит существенное уменьшение размеров зерен угля. Это предположение подтверждается на опыте.

В табл. 2 приведены значения констант скорости сгорания для всех изученных углей, отвечающие отмеченному выше интервалу обгаров.

Таблица 2

Средние величины констант скорости сгорания углей в токе углекислого газа

Уголь	Обозначение серии углей	Температура активирования, °С	k час$^{-1}$
Из бакелитовой смолы	C	1000	0,14
	D	850	0,019
	E	750	0,011
Из сахара	A	1000	0.13
	B	850	0,010

С повышением температуры активирования константы скорости сгорания углей резко возрастают. При температуре 1000° угли из бакелитовой смолы и из сахара сгорают приблизительно с одинаковой скоростью (k = 0,13—0,14). Однако при понижении температуры константа скорости для сахарного угля снижается значительнее и поэтому активирование до равных обгаров угля из сахарного кокса при 850° по сравнению с углем из бакелитового кокса требует большего времени. С формальной точки зрения это существенное различие в реакционной способности углей из бакелитовой смолы и сахара можно было бы объяснить разными значениями энергии активации для исследованной реакции взаимодействия. Так, для интервала температур 1000—850° энергия активации реакции окисления бакелитового кокса углекислым газом составляет около 38 000 кал/М и, соответственно, для кокса из сахара — около 49 000 кал/М. Однако константы скорости сгорания углей оценены слишком грубо, и поэтому подобные расчеты не имеют особой ценности. Все же можно считать, что реакционная способность кокса из бакелитовой смолы выше, чем для кокса из сахара. Другими словами, первый уголь легче активируется.

Согласно уравнению (5), константа скорости сгорания угля k численно равна скорости сгорания $\frac{dm}{dt}$ при $m = 1$. По данным табл. 2 максимальная величина k для начального этапа активирования не превышает 0,14 час$^{-1}$. Для навески угля в 10 г начальная скорость сгорания, выраженная в числе граммов углерода, сгорающего за 1 час, выразится $0{,}14 \cdot 10 = 1{,}4$ г/час. Согласно стехиометрическому соотношению по реакции окисления (см. стр. 471), на сгорание 1 г углерода требуется 2 л CO_2 при 20° С и 760 мм давления, или $1{,}4 \cdot 2 = 2{,}8$ л/час углекислого газа для начального этапа активирования. Подача углекислого газа в реторту с 10 г угля составляла 3,6 л/час. Таким образом, углекислый газ во всех этапах активирования всегда находился в избытке.

Данные об обгарах полученных образцов углей в различных сериях опытов активирования и обозначения образцов приведены в табл. 3—5.

3. Для качественной оценки характера микропористости полученных образцов углей была измерена адсорбция из водных растворов веществ

с различными размерами молекул. Ориентация адсорбционных рядов одноосновных жирных кислот служила характеристикой пористости для весьма мелкопористых образцов углей. По адсорбции растворенных веществ с крупными частицами—метиленового голубого (М=373,8) и конго красного с субмикроскопическими коллоидными частицами — возможно оценивать изменение доступной для адсорбции поверхности угля, принадлежащей более крупным микропорам. На основании этих измерений легко расположить угли в порядке возрастания доступного для адсорбции объема микропор, определяющего величину эффективной удельной поверхности.

Условия опытов адсорбции и применявшиеся растворенные вещества не отличались от описанных ранее [2].

В табл. 3 приведены результаты опытов по измерению адсорбции растворенных веществ для углей серии С, активированных при 1000° С.

Таблица 3

Величины адсорбции растворенных веществ для углей серии С

Растворенное вещество	Обозначения углей и их обгары при активировании									
	Кокс	С1 2,0%	С2 6,3%	С3 10,5%	С4 16,3%	С5 22,2%	С6 33,4%	С7 46,1%	С8 72,7%	С9 88,0%
Уксусная кислота	0,208	0,148	0,418	0,418	0,468	0,520	0,625	0,625	0,625	0,625
Пропионовая кислота	0,105	0,313	0,418	0,520	0,625	0,725	0,833	0,938	0,938	0,833
Валерьяновая кислота	0,103	0,208	0,415	0,728	0,833	1,04	1,56	1,67	1,72	1,36
Гептиловая кислота	0,0	0,208	0,365	0,725	1,04	1,30	1,72	2,19	2,19	1,99
Фенол	2,17	11,3	22,5	37,9	49,3	53,0	63,4	75,1	81,2	76,5
Метиленовый голубой	0,0	0,0	1,0	13,1	25,1	29,8	43,3	78,6	97,3	96,4
Конго красный .	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,09	36,6	57,0	96,0	95,7

В первой графе табл. 3 содержатся данные об адсорбционной способности бакелитового кокса — исходного продукта для активирования. Вывод о наличии в коксе весьма мелких пор, имеющих значение для адсорбции, может быть сделан на основании обратной ориентации адсорбционного ряда жирных кислот и неизмеримо малой адсорбции гептиловой кислоты и красителей. Говоря о мелкой пористости угля, мы всегда подразумеваем, что речь идет о микропорах угля и в общем случае — о переходных порах. Содержание последних в углях не может быть оценено по опытам адсорбции растворенных веществ. Одновременно макропористость угля может быть сильно развита и обусловливать рыхлость образца и относительно малый кажущийся удельный вес. Однако поверхность макропор почти на 3 порядка ниже суммарной поверхности микропор и не имеет практического значения для адсорбции паров и растворенных веществ.

Активирование бакелитового кокса до малых обгаров (образцы С1 и С2) приводит к весьма мелкопористым углям, характеризующимся обратным рядом Траубе и не адсорбирующим в заметной степени красителей. Эффект активирования в наибольшей степени проявляется при измерениях адсорбции фенола. При дальнейшем активировании получаются образцы углей со смешанными (С3) и прямыми адсорбционными рядами (С4—С9). Параллельно общему увеличению активности и возрастанию размеров микропор наблюдается увеличение адсорбционной способности образцов по красителям, сначала по метиленовому голубому (С3—С4) и при больших обгарах и по конго красному (С5—С8). Уголь с наиболее высоким

обгаром (С9) оказывается переактивированным, и его адсорбционная способность начинает уменьшаться. Повидимому, при очень больших обгарах выгорают стенки части микропор и образуются более крупные поры, которым соответствует меньшая удельная поверхность. Подобного эффекта переактивирования угля мы не наблюдали для углей из сахара [2].

По сравнению с аналогичными образцами сахарных углей серии А[2] угли из бакелитовой смолы серии С отличаются, при равных обгарах, несколько повышенными значениями адсорбции жирных кислот для образцов с обратными рядами Траубе и заметно сниженными величинами для углей с прямыми рядами. Величины адсорбции фенола для бакелитовых углей ниже во всем интервале пористости; адсорбция красителей заметно выше для средних обгаров (угли А4 и С5) и несколько ниже для больших обгаров.

В табл. 4 приведены величины адсорбции растворенных веществ для углей серии D, активированных при 850° С. Общий характер изменения адсорбционных свойств углей этой серии, в зависимости от обгара, в общем аналогичен отмеченному для углей серии С. В отличие от угля С1, для угля D1 активность при обгаре в 2% практически не отличается от измеренной для исходного кокса (табл. 5). Несколько возрастает только адсорбция фенола. Однако для обгаров, превышающих 10%, наблюдается существенно повышенная активность углей серии D в отношении органических кислот. Величины адсорбции фенола также значительно повышены. Это является результатом более деликатного активирования угля при пониженной температуре, когда при равных обгарах образуются в среднем более мелкие поры. Известным подтверждением служит более медленное развитие с обгаром адсорбционных свойств углей серии D по красителям. Так, величина адсорбции конго красного составляет около 36% для угля серии С при обгаре 33% (уголь С6), а для угля серии D при обгаре в 61% (уголь D6). Аналогичным образом величине адсорбции в 36% метиленового голубого для углей серии С отвечает обгар около 25%, а для углей серии D — около 38%. Эти величины интерполированы по кривым адсорбция — обгар.

Адсорбционные свойства углей серии D из бакелитовой смолы более близки к свойствам углей из сахара серии В, активированных при 850° С. При обгаре около 19,5% (угли D4 и В4) величины адсорбции кислот и фенола несколько выше для сахарных углей, по метиленовому голубому — значительно ниже. Напротив, при обгаре около 62% (угли D6 и В6) адсорбция красителей существенно выше для угля из сахара, а органических кислот — несколько ниже.

Таблица 4

Величины адсорбци растворенных веществ для углей серии D

Растворенное вещество	Обозначение углей и их обгары						
	D1 2,0%	D2 3,9%	D3 13,4%	D4 19,5%	D5 40,6%	D6 61,3%	D7 77,7%
Уксусная кислота	0,208	0,418	0,625	0,725	0,833	0,833	0,833
Пропионовая »	0,105	0,418	0,938	1,04	1,09	1,25	1,25
Валерьяновая »	0,103	0,313	1,04	1,36	2,08	2,29	2,34
Гептиловая »	0,0	0,313	0,833	1,46	2,29	2,40	2,45
Фенол	8,19	29,7	58,3	71,8	85,4	98,7	88,8
Метиленовый голубой	0,0	0,0	4,75	26,6	37,7	68,8	80,8
Конго красной	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	36,0	45,7

В табл. 5 приведены величины адсорбции растворенных веществ для углей из бакелитовой смолы серии Е, активированных при 750° С.

Активирование при 750°С носит еще более деликатный характер. О значительном развитии относительно мелких микропор можно судить по ряду

Таблица 5

Величины адсорбции растворенных веществ для углей серии Е

Растворенное вещество	Обозначение углей и их обгары			
	E1 28,0%	E2 39,7%	E3 50,4%	E4 70,9%
Уксусная кислота	0,725	0,725	0,725	0,725
Пропионовая »	0,938	1,04	1,15	1,25
Валерьяновая »	1,20	1,51	1,51	1,61
Гептиловая »	1,04	1,46	1,51	1,99
Фенол	58,1	69,9	73,6	66,9
Митиленовый голубой	4,73	17,3	17,3	31,6
Конго красный	0	0	0	0

признаков. Во-первых, до весьма высоких обгаров сохраняется смешанный адсорбционный ряд органических кислот. Так, для угля E2 с обгаром 39,7% смешанный характер ряда ясно выражен (адсорбция гептиловой кислоты менее адсорбции валерьяновой). Этот признак еще чувствуется для угля E3 с обгаром в 50% (равенство величин адсорбции этих кислот). Для углей серии D смешанный ряд отсутствует при обгарах, больших 15%. Аналогичный эффект наблюдается для углей серии C при обгаре, немного большем 10%.

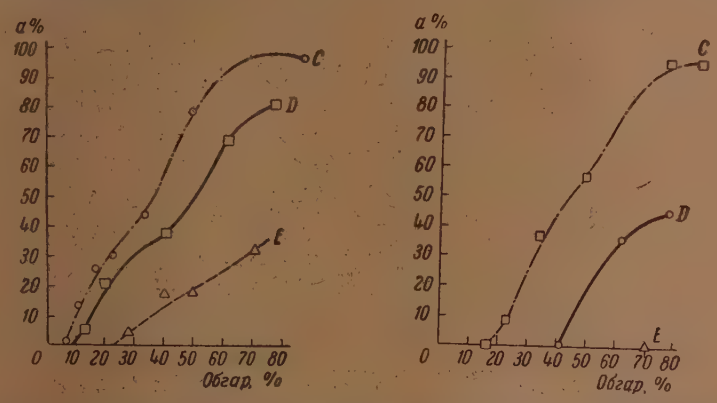


Рис. 1. Зависимость между величинами адсорбции метиленового голубого и конго красного из водных растворов и обгаром угля в процессе активирования

Во-вторых, развитие адсорбционной способности углей по веществам с более крупными частицами, т. е. красителем, происходит еще более медленно. Так, величина адсорбции в 36% по метиленовой голубой достигается при обгаре около 78% (экстраполировано). При наивысшем изученном обгаре в 70,9% адсорбция конго красной неизмеримо мала. Эта картина для активных углей из бакелитовой смолы наглядно иллюстрируется кривыми рис. 1. Левая половина рисунка отвечает адсорбции метиленового голубого, а правая — конго красного.

Примером растворенного вещества с относительно небольшими молекулами может служить фенол. Образование более мелких и доступных для молекул фенола микропор в процессе активирования при пониженной температуре приводит к существенному возрастанию адсорбции. Это наглядно показывают аналогичные кривые рис. 2, где для углей серии D (активирование при 850° C) величины адсорбции больше в интервале обгаров от 5 до 80%. Эффект повышения адсорбции следует приписать возрастанию адсорбционных потенциалов в мелких порах. Дальнейшее умень-

шение размеров микропор при переходе к углям серии Е (750° С) не сопровождается возрастанием адсорбции в связи с недоступностью части поверхности угля, принадлежащей наиболее мелким порам, для молекул фенола (рис. 2). Другими словами, в данном случае проявляется эффект ультрапористости.

Таким образом, активирование углей при более низких температурах приводит к преимущественному развитию относительно мелких микропор.

4. Для всех полученных образцов углей были исследованы с возможной тщательностью изотермы адсорбции паров бензола при 20° С по методу сорбционных весов. Прибор в варианте Чмутова, многократно описанный ранее, имел две трубки с сорбционными весами. Поэтому одновременно измерялись изотермы адсорбции для двух образцов углей. Предварительное эвакуирование углей производилось путем откачки трехступенчатым ртутным насосом при 450° С в течение 6 час. При завершении откачки ртуть обычно «прилипала» в капилляре манометра Мак-Леода.

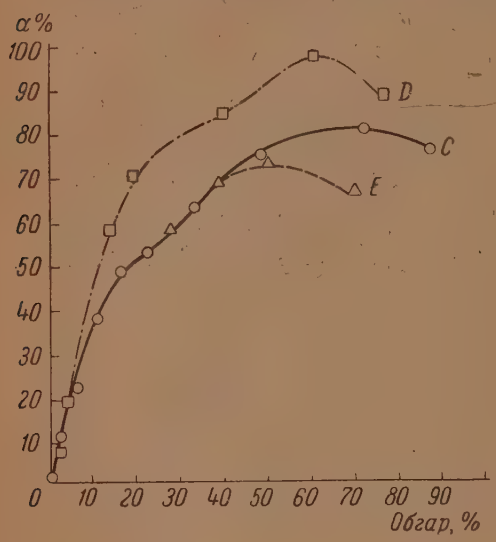


Рис. 2. Зависимость между величиной адсорбции фенола из водного раствора и обгаром угля в процессе активирования

Для углей серии С, активированных при 1000° С, состояние равновесия в опытах адсорбции паров бензола устанавливалось за 10 мин. для всех точек изотерм. Для углей серии D то же наблюдалось, начиная с угля D4 и дальнейших образцов (D4—D7). В области малых давлений — 10^{-5}— 10^{-2} мм Hg — время установления равновесия для углей D1—D3 составляло уже 20 мин., а при более высоких давлениях — 10 мин. Тенденция к замедлению достижения состояний равновесия еще в большей степени проявилась у углей серии Е, активированных при 750° С. Так, для образцов Е1 — Е3 до давления $3 \cdot 10^{-3}$ мм время установления равновесия составляло 30 мин. и для последующих точек этих изотерм и изотермы угля Е4, за исключением первой точки,— 10 мин. Таким образом, по мере уменьшения размеров микропор существенно замедлялось установление состояния адсорбционного равновесия в начальной области равновесных давлений.

Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С для углей серий С, D и Е изображены в полулогарифмической шкале на рис. 3—5. На осях ординат графиков отложены величины адсорбции в миллимолях на грамм угля и на осях абсцисс — логарифмы увеличенных в 1000 раз величин равновесных давлений. Каждое семейство изотерм выражает типичную для прогрессирующего активирования картину изменения адсорбционных свойств углей с обгаром. В области малых равновесных давлений величины адсорбции вначале возрастают с обгаром и по достижении оптимума адсорбционной способности при некотором значении обгара убывают при дальнейшем активировании угля. Это характерное изменение адсорбционных свойств углей с обгаром находит естественное объяснение в эффекте повышения адсорбционных потенциалов в мелких микропорах угля, приводящем к существенному возрастанию адсорбции [2]. При достаточном

увеличении размеров пор этот эффект приобретает все меньшее и меньшее значение, и величины адсорбции понижаются.

В области высоких равновесных давлений заполнение пор угля ожиженным паром происходит в результате адсорбции и капиллярной конденсации. Здесь определяющее значение для величины сорбции приобретает суммарный объем микро- и переходных пор, который монотонно возрастает с обгаром угля. Поэтому и величины сорбции показывают неизменное увеличение по мере прогрессирующего активирования угля.

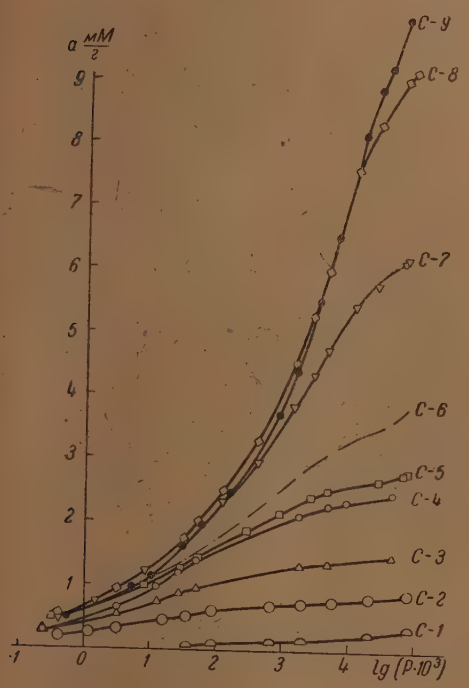


Рис. 3. Изотермы сорбции паров бензола при 20° С для углей серии С, активированных при 1000° С

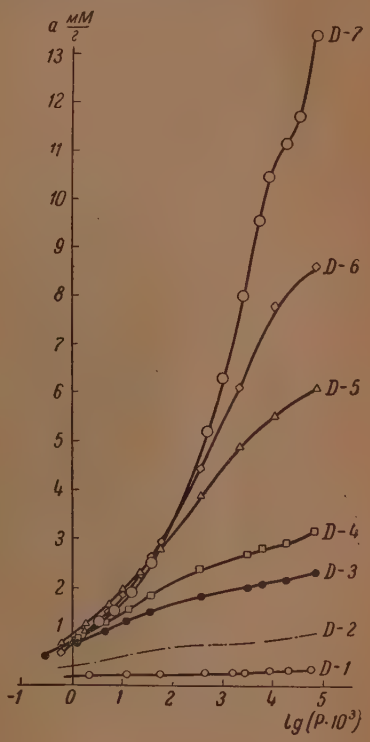


Рис. 4. Изотермы сорбции паров бензола при 20° С для углей серии D, активированных при 850° С

В качестве примера мы приводим на рис. 6 изменение величин адсорбции с обгаром при различных равновесных концентрациях для углей серии D, активированных при 850° С. Оптимальный обгар угля, соответствующий наибольшему развитию адсорбционной способности в области малых равновесных концентраций, близок к 40%. Для углей серии С, активированных при 1000° С, оптимальный обгар при существенно более низком уровне активности близок к 50%. Однако для углей серии Е (750° С), активированных в наиболее мягких условиях, даже при обгаре в 70% при столь же высоком уровне активности, как и углей серии С, еще не достигнут оптимум обгара.

Влияние степени активирования на адсорбционные свойства углей серий С, D и Е в области относительно малых равновесных давлений [$\lg(p\cdot10^3) = 0{,}6$; $p/p_s = 5{,}3\cdot10^{-5}$] показано на рис. 7. Относительное расположение и характер кривых, которые представляют собой изопикны, для углей серий С и D совершенно аналогичны ранее рассмотренным кривым для фенола (рис. 2). Однако кривая для углей серии Е не только рас-

положена выше, но и смещена в область более высоких обгаров. Возможно, что абсолютно более высокий оптимум активности для углей этой серии отвечает еще более значительным обгарам.

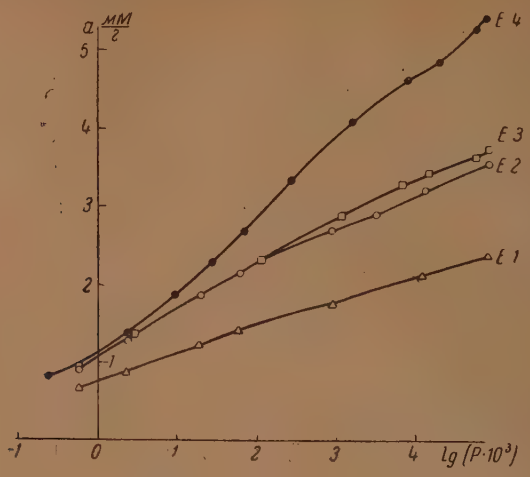


Рис. 5. Изотермы сорбции паров бензола при 20° С для углей серии Е, активированных при 750° С

Семейство изопикн для углей серий С, D и Е для области высоких относительных давлений [$\lg(p \cdot 10^3) = 4{,}0$; $p/p_s = 0{,}133$] изображено на рис. 8. Относительное расположение кривых для углей серий С и D остается без изменений. Изопикна для углей серии Е расположена ниже

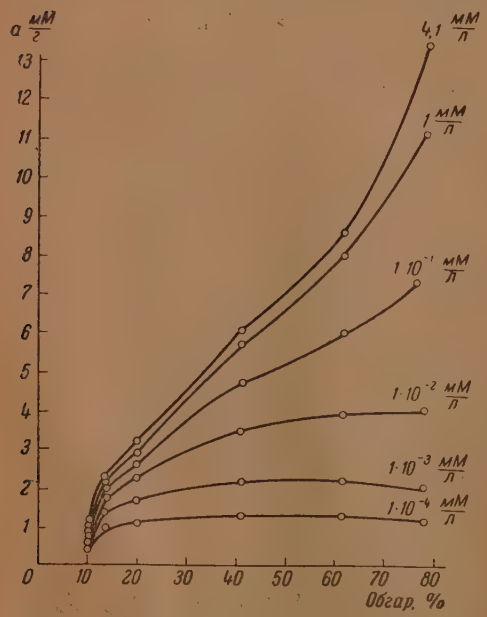


Рис. 6. Изопикны сорбции паров бензола при 20° С для углей серии D

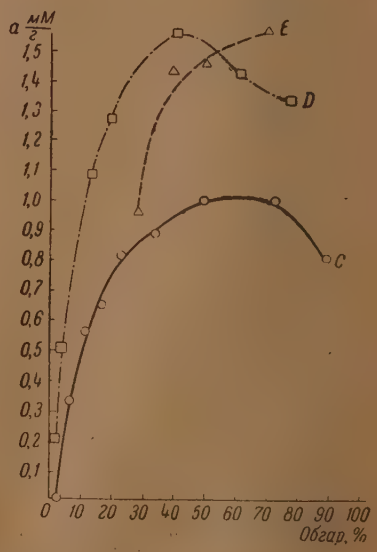


Рис. 7. Изопикны сорбции паров бензола при 20° С для области малых равновесных давлений

кривой для углей С в связи с более ограниченным развитием объемов микро- и переходных пор. Повидимому, семейство изопикн для некоторого среднего относительного давления будет по общему характеру и расположению кривых аналогично рассмотренному ранее для фенола.

Рис. 7 и 8 наглядно показывают, что представление об оптимальной температуре активирования условно. Так, можно ожидать, что изопикна Е для малых давлений на рис. 7 будет иметь еще более высокий оптимум активности. Тогда наиболее благоприятная температура активирования бакелитового кокса будет близка к 750° С, если не считаться с величиной обгара. С другой стороны, согласно рис. 8, можно сделать вывод о том, что угли с наибольшей активностью в области высоких относительных давлений целесообразно получать при 850° С. Следовательно, оптимальная температура активирования определяется областью равновесных относительных давлений, в которой оценивается активность угля. Но в достаточно удовлетворительном приближении, как это видно из рис. 7 и 8, угли серии D, полученные при 850° С, являются достаточно высокоактивными во всем интервале равновесных давлений. Таким образом, температура в 850° является практически оптимальной для активирования углекислым газом углей из бакелитовой смолы.

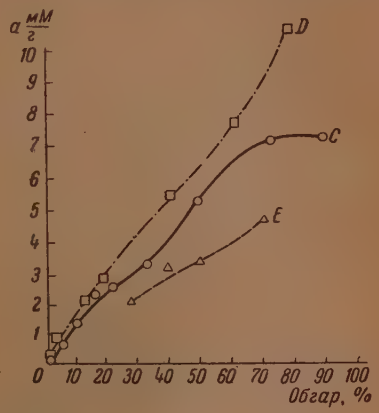


Рис. 8. Изопикны сорбции паров бензола при 20° С для области высоких равновесных давлений

Если оптимальную температуру активирования ставить в соответствие с достижением одинаковых и практически целесообразных обгаров (40—50%), то сделанный вывод находит дополнительное подтверждение. Так, при обгаре в 40% активированные при различных температурах угли будут иметь величины адсорбции в области малых относительных давлений ($p/p_s = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$):

750°	1,43 мМ/г	(уголь E2)
850°	1,56 »	(уголь D5)
1000°	0.94 »	интерполировано по данным для углей С6 и С7

750°	3,15 мМ/г	(уголь E2)
850°	5,50 »	(уголь D5)
1000°	4,25 »	интерполировано по данным для углей С6 и С7

Следовательно, температура активирования в 850° С близка к оптимальной.

5. Для измеренных изотерм адсорбции были вычислены константы уравнения Дубинина и Радушкевича [3]:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp\left[-B\frac{T^2}{\beta^2}(\lg p/p_s)^2\right], \tag{7}$$

которое для стандартного пара бензола ($\beta = 1$) принимает вид:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp\left[-BT^2(\lg p/p_s)^2\right]. \tag{8}$$

В этом уравнении константа W_0 выражает предельный объем адсорбционного пространства и константа B определяет характер распределения ве-

личин адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам. Для суждения о применимости уравнения его преобразуют в линейную форму:

$$\lg a = C - D(\lg p_s / p)^2, \tag{9}$$

где

$$C = \lg \frac{W_0}{v}, \tag{10}$$

$$D = 0{,}434BT^2. \tag{11}$$

Если на оси ординат графика откладывать $\lg a$, а на оси абсцисс $(\lg p_s/p)^2$, то в области применимости уравнения экспериментальные точки ложатся на прямую линию, отсекающую отрезок C на оси ординат и имеющую угловой коэффициент D. Найдя графически параметры уравнения (9) C и D, легко вычислить по формулам (10) и (11) константы уравнения W_0 и B. Если величины адсорбции a выражены в миллимолях на грамм угля, то в формуле (10) v представляет собой объем 1 миллимоля жидкого бензола при температуре опыта в см³ (v = 0,0888 см³/мМ).

В табл. 6 приведены константы уравнения изотермы (7) для бензола при 20° С для исследованных углей и указаны интервалы в величинах относительных давлений p/p_s применимости уравнения.

Таблица 6

Константы уравнения изотермы (7) для углей из фенолальдегидной смолы и границы интервалов его применимости
Бензол 20°С

Уголь	C	$D \cdot 10^3$	W_0 см³/г	$B \cdot 10^6$	Границы интервала применимости уравнения p/p_s		$v_{ми}$ см³/г
					от	до	
C2	0,060	3,00	0,090	0,807	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,06
C3	0,320	3,20	0,185	0,860	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,13
C5	0,410	2,65	0,228	0,713	$4 \cdot 10^{-6}$	0,4	0,21
C6	0,485	3,00	0,272	0,807	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,29
C7	0,610	3,35	0,362	0,900	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,48
C8	0,670	3,78	0,415	1,01	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,67
D1	—0,530	1,21	0,026	0,325	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,03
D2	—0,020	1,25	0,084	0,336	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,10
D3	0,450	2,31	0,250	0,620	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,21
D4	0,525	2,31	0,297	0,620	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,28
D5	0,760	3,11	0,511	0,837	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,54
D6	0,830	3,71	0,600	1,00	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,76
E1	0,343	1,94	0,195	0,535	$7 \cdot 10^{-6}$	1,0	0,19
E3	0,535	2,17	0,304	0,583	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,30
E4	0,670	2,60	0,415	0,700	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,42

Для большинства изотерм уравнение (7) удовлетворительно применимо в интервале относительных давлений p/p_s $5 \cdot 10^{-6}$— $1 \cdot 10^{-2}$, что отвечает интервалу давлений в мм ртутного столба приблизительно от $4 \cdot 10^{-4}$ до 1 мм. Для углей из сахара верхняя граница соответствия уравнения опытным данным простиралась до относительных давлений порядка десятых или порядка десятков мм ртутного столба. В этом заключается отличие углей из бакелитовой смолы от активных углей из сахара и технических углей.

Из формы уравнения изотермы (7) следует, что величина адсорбции a прямо пропорциональна предельному объему адсорбционного пространства W_0. Таким образом, изменение W_0 при неизменном значении B приводит к аффинному преобразованию изотерм. Константа B характеризует кривизну изотермы и чем она меньше, тем более круто изотерма поднимается в области малых относительных давлений. Следовательно, изотерма лучшего угля, предназначенного для адсорбции парообразных веществ в области малых концентраций, должна иметь минимальное значение константы B и возможно большую величину константы W_0.

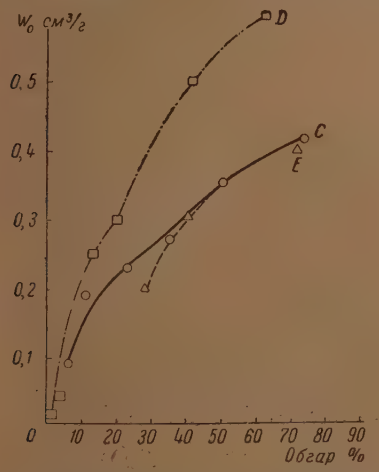


Рис. 9. Зависимость предельных объемов адсорбционного пространства от обгара углей из бакелитовой смолы

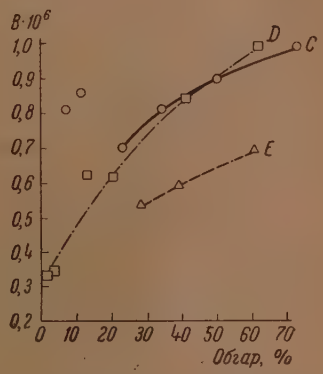


Рис. 10. Зависимость константы уравнения B изотермы адсорбции от обгара углей из бакелитовой смолы

На рис. 9 изображена зависимость предельного объема адсорбционного пространства W_0 от обгаров углей из бакелитовой смолы, активированных при различных температурах. Кривые для углей серий C (1000° C) и E (750° C) близки. Значительно выше расположена кривая для углей серии D (850° C). Таким образом, с точки зрения максимального развития объема адсорбционного пространства с обгаром угля более целесообразно активировать уголь при 850° C. В данном случае равные объемы адсорбционного пространства W_0 могут быть достигнуты при относительно меньших обгарах, т. е. при более экономном расходовании сырья.

На рис. 10 показана зависимость константы уравнения изотермы B от обгара угля. Для углей серии C (1000° C) при малых обгарах (до 10—15%) получаются резко завышенные значения B и эти точки выпадают из кривой (точки в кружках). Повидимому, при этих условиях активирования, когда скорость взаимодействия активирующего газа и угля весьма велика, не происходит достаточно равномерного активирования зерен в глубину с развитием мелких микропор во всей массе угля. За этим исключением кривые для углей серий C и D весьма близки. Отличие заключается только в том, что при активировании бакелитового кокса при 850° могут быть получены образцы с малыми обгарами, характеризующиеся весьма малыми значениями константы B около $3 \cdot 10^{-7}$. Следовательно, эта температура благоприятна для развития в процессе активирования особо мелких микропор угля.

Кривая для углей серии E (750°) расположена более низко. В данном случае при относительно больших обгарах могут быть получены достаточно мелкопористые угли. Возможно, что для углей с малыми обгарами

константы B будут также невелики. Учитывая общее развитие объема адсорбционного пространства в углях при активировании и характер изменения константы B с обгаром угля, можно сделать окончательный вывод о том, что оптимальная температура активирования углекислым газом угля из бакелитовой смолы близка к 850° С.

Для углей из сахара серии В, активированных при 850°, при изменении обгара от 11 до 62% (угли В3—В6) объем адсорбционного пространства W_0 изменяется в пределах 0,20—0,53 см³/г, т. е. почти так же, как для углей серии D. Константа B изменяется в пределах от $3{,}7 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$, что почти не отличается от углей серии D. Для углей из сахара серии А (1000° С) в интервале обгаров 37—58% W_0 заключается в пределах 0,47—0,51 см³/г и B близка к 0,92—10^{-6}. Эти величины более близко соответствуют углям серии D (850°), чем образцам серии С (1000°). Таким образом, уголь из бакелитовой смолы относительно хуже активируется углекислым газом при температуре 1000° С по сравнению с углем из сахара.

В последней графе табл. 6 приведены объемы микропор изученных образцов углей, вычисленных по методу Дубинина и Завериной [4] по величинам адсорбции паров бензола a_0 при давлении $p = 13{,}0$ мм Hg $[\lg(p \cdot 10^3) = 4{,}11]$

$$v_{\text{ми}} = a_0 \cdot v, \tag{12}$$

где a_0— величина адсорбции бензола, соответствующая точке изотермы метилового спирта для начала области гистерезиса, и v — объем 1 миллимоля жидкого бензола при 20° С ($v = 0{,}0888$ см³/мМ).

Для образцов активных углей, которые не обладают слишком крупными микропорами, вычисленные величины объемов микропор близки к предельным объемам адсорбционного пространства W_0, т. е. к одной из констант уравнения изотермы адсорбции. Это соответствие является удовлетворительным для углей серии Е, углей серии D, с обгаром, не превышающими 40—50% (D1—D5), и углей серии С для среднего интервала обгаров 15—40% (С5 — С6). Точки для первых двух образцов углей серии С табл. 6 (С2—С3) не ложатся на кривые для углей этой серии на рис. 9 и 10. Видимо, это обстоятельство и сказывается на наблюдаемом расхождении для этих образцов между объемами микропор и величинами W_0.

Для углей с большими обгарами С7, С8 и D6 объемы микропор существенно превышают предельные объемы адсорбционного пространства W_0. Это расхождение, повидимому, находится в связи с отклонением в аналогичных случаях от правила постоянства предельно адсорбированных объемов при адсорбции кислот и спиртов жирного ряда из водных растворов [8]. Так как это отклонение имеет аналогичный характер, то не исключено, что предельно адсорбированные объемы растворенных веществ для таких углей будут близки к константам W_0.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. П. Бирюкову и Б. А. Васьковскому за поддержку работы, а также А. Т. Халезовой за предоставление кокса из бакелитовой смолы.

Выводы

1. Изучено прогрессирующее активирование углекислым газом при различных температурах в интервале 750—1000° С беззольного кокса из фенолальдегидной (бакелитовой) смолы. Рассмотрена зависимость кинетики сгорания угля от температуры активирования.

2. Дана оценка характера пористости полученных образцов углей всех серий по измерениям адсорбции растворенных веществ с различными размерами молекул. Ряды углей каждой серии, соответствующей определенной температуре активирования, характеризуются закономерно изменяющейся пористостью.

3. Для всех углей измерены изотермы адсорбции паров бензола при 20° С по вакуумному методу сорбционных весов в широком интервале относительных давлений.

4. Показана связь между изменением структуры активных углей в процессе прогрессирующего активирования и их адсорбционными свойствами. В результате всестороннего анализа экспериментальных данных сформулированы пути установления оптимальной температуры активирования, которая для углей из бакелитовой смолы близка к 850° С.

5. Результаты работы показывают возможность рационального выбора условий получения активных углей.

Отделение химических наук
Академии Наук СССР
Москва

Поступила
4. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, ЖФХО, **62**, 1829, 1930.
2. М. М. Дубинин, Acta physicochimica URSS, **4**, 647, 1936.
3. М. М. Дубинин, Юбилейный сборник Академии Наук СССР, посвященный 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, часть первая, 562, 1947.
4. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, Журн. физ. хим., **21**, 1351, 1947.
5. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Журн. физ. хим., **21**, 1373, 1947.
6. М. М. Дубинин, ЖОХ, **1**, 289, 1931.
7. Б. П. Брунс, Э. Поз, А. Городецкий и Ф. Перельман, Журн. физ. хим., **3**, 97, 1932.
8. О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова. ДАН, **54**, 141, 1946.

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ОСНОВНЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

В. А. Кожеуров

Темкиным [1] была опубликована теория совершенных ионных растворов, согласно которой при подсчете энтропии смешения ионного раствора следует учитывать лишь перестановки между ионами одного знака, так как в таком растворе каждый положительный ион окружен только отрицательными и наоборот.

Самариным, Шварцманом и Темкиным [2] было показано, что теория дает удовлетворительные результаты для предельно основных металлургических шлаков, содержащих незначительные количества кремнезема. Впоследствии были констатированы отклонения от этой теории [3, 4], наблюдающиеся при повышении концентрации кремнезема. При содержании SiO_2 в шлаке порядка 20—30% (по весу) отклонения могут быть очень значительными. Коэффициент распределения кислорода между металлом и шлаком, подсчитанный по способу, предложенному этими авторами [2], при большом содержании кремнезема в шлаке часто оказывается в несколько десятков раз меньше, чем для шлаков, не содержащих кремнезема. Есиным [5] было указано, что в сложных силикатных расплавах вследствие разницы в энергиях взаимодействия катионов с ионами кислорода создается дополнительная упорядоченность в расположении частиц, причем ионы SiO_4^{4-} оказываются оттесненными к тем катионам, энергия взаимодействия которых с кислородом меньше. Это явление может быть учтено соответствующим подсчетом энтропии смешения. Таким путем можно, например, объяснить наблюдающиеся значения активности закиси железа в частной системе $FeO - CaO - SiO_2$, в которой число молей CaO в два раза больше числа молей SiO_2 [4]. В ряде других случаев эта точка зрения также находится в качественном согласии с опытом [6].

Однако нам кажется, что во всех приложениях теории ионных растворов Темкина к силикатным системам допускается одна общая принципиальная ошибка, состоящая в выделении некоторых групп частиц типа SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, AlO_3^{3-} и др. в качестве термодинамически независимых индивидуумов. Такое выделение группы частиц с нашей точки зрения допустимо только в том случае, когда энергия связи между частицами, образующими группу, значительно больше, чем между частицами данной группы и остальными. В этом случае взаимная потенциальная энергия частиц, образующих группу, не зависит от присутствия других частиц, не входящих в состав группы. По всей вероятности, в силикатных системах это условие не выполняется. Поэтому нами была предпринята попытка вывести термодинамические свойства силикатных систем, исходя из представления, что структурными единицами в таких системах являются только простейшие ионы. Например, в системе $FeO - SiO_2$ в качестве структурных единиц принимаются ионы Fe, ионы O и ионы Si. При этом термин «ион» нами употребляется условно, и мы умышленно опускаем значки зарядов у символов соответствующих элементов. Этим мы подчеркиваем то обстоятельство, что связи между частицами в силикатных системах не носят чисто электростатического характера. Средний заряд частиц определяется при этом степенью участия отдельных структур в явлении квантово-механического резонанса.

Несмотря на то, что при такой точке зрения какой-нибудь «ион» может оказаться в предельном случае даже нейтральным атомом, способ подсчета энтропии смешения ионных растворов, предложенный Темкиным, должен сохранить свою применимость. Действительно, специфически ионная природа системы в теории Темкина учитывается только введением определенной упорядоченности в расположение частиц, состоящей в том, что каждая положительная частица окружена отрицательными, и наоборот. Такая упорядоченность, несомненно, имеет место и в силикатных системах. Поэтому мы сохраняем и способ подсчета энтропии смешения, предложенный Темкиным, и термин ионные растворы.

Принятие простейших частиц в качестве структурных единиц силикатных расплавов имеет, кроме того, еще одно чисто практическое преимущество. Оно устраняет затруднение в выражении ионного состава системы, которое неизбежно возникает в том случае, когда учитывается существование сложных ионов. Если при термодинамическом описании системы принять, например, что в основных шлаках кремний существует в виде ионов SiO_4^{4-}, то при повышении кислотности шлака необходимо так или иначе учитывать процесс полимеризации их. В конечном счете это приводит ионную теорию к тем же по существу неопреодолимым затруднениям, которые были характерны для более старой «химической» теории строения шлаков, принимавшей существование в шлаках химических соединений между окислами.

1. Теория реальных ионных растворов с общим ионом

Хотя ниже говорится преимущественно о силикатных системах, тем не менее развитые соображения применимы к любым ионным растворам с общим ионом.

В дальнейшем при подсчете энергии системы учитывается, формально, только взаимодействие между ближайшими соседями. Однако наряду с этим принимается, что энергия взаимодействия какого-либо выбранного катиона (в системах, где общим является анион) с непосредственно окружающими его анионами зависит от состава следующего за ними катионного слоя.

Для определенности предположим, что мы имеем систему, состоящую из FeO и SiO_2 с молярными долями x_1 и x_2 соответственно. Обозначим ε_{11} взятую с обратным знаком энергию разрыва связей иона Fe со всеми окружающими его ионами O, когда в ближайшем к нему катионном слое находятся только ионы Fe, а ε_{12} — ту же величину, когда этот слой состоит исключительно из ионов Si. Аналогичные величины для кремния обозначим ε_{22} и ε_{21}. В общем случае ε_{ij} будет представлять собой потенциальную энергию катиона сорта i по отношению к ближайшим анионам, когда следующий за ними катионный слой содержит только катионы сорта j. Обозначим, далее, z_i общее число катионов в слое, ближайшем к выбранному катиону сорта i. В общем случае величины z_i будут зависеть от состава системы. Такого рода „катионные" координационные числа для ионов Fe и Si в системе $FeO - SiO_2$ определенного состава пусть будут соответственно z_1 и z_2. Теперь выделим мысленно какой-либо ион железа в смеси FeO и SiO_2. Из z_1 его соседей — катионов, отделенных от него кислородной прослойкой, в среднем z_1x_1 окажутся ионами Fe и z_1x_2 ионами Si. Дальнейшее наше допущение состоит в том, что средняя потенциальная энергия выбранного катиона по отношению к ближайшим анионам может быть подсчитана по своего рода «правилу смешения». Так, средняя потенциальная энергия иона железа будет равна

$$\varepsilon_1 = \frac{z_1x_1\varepsilon_{11} + z_1x_2\varepsilon_{12}}{z_1} = x_1\varepsilon_{11} + x_2\varepsilon_{12}. \qquad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что формально величины ε_{11} и ε_{12} представляют собой потенциальные энергии иона железа в чистой закиси железа и в чистом кремнеземе. Но, разумеется, нельзя рассчитывать, что уравнение (1) будет справедливо в сколь угодно широком интервале составов. Если выбранный состав смеси $FeO - SiO_2$ соответствует малым значениям x_2, то ε_{11} будет совпадать с энергией иона Fe в FeO, но тогда ε_{12} будет иметь чисто условное значение. Пользуясь принятой в термодинамике терминологией, можно сказать, что в этом случае ε_{12} будет представлять собой энергию иона железа в чистом кремнеземе, если в качестве стандартного состояния выбран бесконечно разбавленный раствор кремнезема в закиси железа. Напротив, если состав смеси отвечает малым значениям x_1, то ε_{12} будет фактически отвечать энергии иона железа в чистом кремнеземе, а ε_{11} будет представлять собой величину, полученную экстраполяцией уравнения (1) до $x_1 = 1$. Вообще говоря, уравнение (1) можно применять и к промежуточным составам, но в этом случае обе величины ε_{11} и ε_{12} будут иметь условное значение.

Энергия иона кремния в смеси будет равна

$$\varepsilon_2 = \frac{z_2 x_1 \varepsilon_{21} + z_2 x_2 \varepsilon_{22}}{z_2} = x_1 \varepsilon_{21} + x_2 \varepsilon_{22}, \tag{2}$$

причем относительно уравнения (2) и смысла величин ε_{21} и ε_{22} может быть повторено все, что было только что сказано по поводу уравнения (1).

Общая потенциальная энергия одного моля смеси будет представлять собой сумму энергий всех ионов Fe и Si (энергия ионов O при этом тоже оказывается учтенной), т. е.

$$E = N(x_1 \varepsilon_1 + x_2 \varepsilon_2).$$

Здесь N — число Авогадро. Подставляя сюда значения ε_1 и ε_2 из (1) и (2), после некоторых преобразований получим

$$E = N[x_1 \varepsilon_{11} + x_2 \varepsilon_{22} + x_1 x_2 (\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})]. \tag{3}$$

Введем обозначения

$$\begin{gathered} E_1 = N\varepsilon_{11}, \quad E_2 = N\varepsilon_{22}, \\ Q_{12} = N(\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}). \end{gathered} \tag{4}$$

Величины E_1 и E_2 могут быть названы энергиями чистых FeO и SiO_2, причем следует иметь в виду сделанные выше замечания относительно смысла величин ε_{ij}. Величина Q_{12} является аналогом для ионных растворов энергии смешения, употреблявшейся Беккером [7], Пинесом [8], а также Даниловым и Каменецкой [9] для бинарных систем, содержащих частицы только двух сортов.

В этих обозначениях уравнение (3) принимает вид

$$E = x_1 E_1 + x_2 E_2 + x_1 x_2 Q_{12}. \tag{5}$$

Свободная энергия смеси

$$F = E - TS, \tag{6}$$

причем энтропия одного моля смеси может быть подсчитана по уравнению

$$S = x_1 S_1 + x_2 S_2 + k \ln W. \tag{7}$$

Здесь S_1 и S_2 — молярные энтропии чистых окислов, а W — число способов, которыми могут быть размещены ионы Fe и Si среди ионов O. Это число будет равно числу перестановок катионов друг с другом, т. е.

$$W = \frac{[N(x_1 + x_2)]!}{(Nx_1)!\,(Nx_2)!} = \frac{N!}{(Nx_1)!\,(Nx_2)!}. \tag{8}$$

Подстановка W из (8) в (7) дает

$$S = x_1 S_1 + x_2 S_2 - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \tag{9}$$

Приведенный подсчет энтропии смешения полностью соответствует методу Темкина [1], так как учитываются перестановки только между ионами одного знака.

Наконец, подставляя E и S из (5) и (9) в (6), получим для свободной энергии одного моля смеси

$$F = x_1(E_1 - TS_1) + x_2(E - TS_2) + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 x_2 Q_{12}.$$

Обозначим

$$E_1 - TS_1 = F_1 \quad \text{и} \quad E_2 - TS_2 = F_2.$$

Следует помнить, что F_1 и F_2 не всегда будут фактически совпадать со свободными энергиями чистых компонентов. Окончательно будем иметь

$$F = x_1 F_1 + x_2 F_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 x_2 Q_{12}. \tag{10}$$

Таким образом, отклонения системы от законов идеальных растворов обусловлены наличием величины Q_{12}. Так как Q_{12} определяется последним из уравнений (4), то достаточным условием равенства ее нулю является независимость средней энергии взаимодействия катиона с ближайшими к нему анионами от состава системы. В этом случае $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ii}$. Однако это условие может и не быть необходимым.

Приведенный метод подсчета свободной энергии системы легко может быть распространен на случай системы, содержащей k компонентов. В этом случае средняя потенциальная энергия i-го катиона по отношению к ближайшим анионам будет равна

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^{k} x_j \varepsilon_{ij},$$

а общая потенциальная энергия одного моля смеси

$$E = N \sum_{i=1}^{k} x_i \varepsilon_i = N \sum_{i=1}^{k} x_i \sum_{j=1}^{k} x_j \varepsilon_{ij},$$

что в конечном счете приводится к виду

$$E = N \left[\sum_{i=1}^{k} x_i \varepsilon_{ii} + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} x_i x_j (\varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj}) \right]. \tag{11}$$

В справедливости уравнения (11) легче всего убедиться, проведя последовательно вычисление E для какого-нибудь конкретного, не слишком большого значения k. Обозначая, как и в случае двухкомпонентных систем,

$$N\varepsilon_{ii} = E_i,$$
$$N(\varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj}) = Q_{ij}, \tag{12}$$

получим

$$E = \sum_{i=1}^{k} x_i E_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} x_i x_j Q_{ij}; \tag{13}$$

энтропия системы будет равна

$$S = \sum_{i=1}^{k} x_i S_i - R \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i, \tag{14}$$

а свободная энергия одного моля смеси

$$F = \sum_{i=1}^{k} x_i F_i + RT \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} x_i x_j Q_{ij}. \qquad (15)$$

II. Экспериментальная проверка теории

1. Оценка энергий смешения Q_{ij}. Проверка теории произведена нами на данных по распределению кислорода между расплавленным железом и пятикомпонентными основными шлаками, содержащими FeO, MnO, CaO, MgO и SiO_2. Обозначим молярные доли перечисленных окислов соответственно через x_1, x_2, x_3, x_4 и x_5. Тогда последний член уравнения (15) в развернутом виде может быть записан следующим образом

$$\sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} x_i x_j Q_{ij} = x_1 x_2 Q_{12} + x_1 x_3 Q_{13} + x_1 x_4 Q_{14} + x_1 x_5 Q_{15} + \\ + x_2 x_3 Q_{23} + x_2 x_4 Q_{24} + x_2 x_5 Q_{25} + \\ + x_3 x_4 Q_{34} + x_3 x_5 Q_{35} + \\ + x_4 x_5 Q_{45}.$$

Самариным, Шварцманом и Темкиным [2] было показано, а последующими расчетами подтверждено [3, 4], что предельно основные шлаки хорошо подчиняются законам идеальных ионных растворов. На этом основании можно принять, что все Q_{ij} при $j \leqslant 4$ равны нулю, т. е.

$$Q_{12} = Q_{13} = Q_{14} = Q_{23} = Q_{24} = Q_{34} = 0. \qquad (16)$$

Для предварительной ориентировочной оценки величин Q_{15}, Q_{25}, Q_{35} и Q_{45} нами были использованы диаграммы плавкости соответствующих бинарных силикатных систем. С их помощью определялись активности каждого из четырех основных окислов в этих системах. Для иллюстрации метода расчета рассмотрим вычисление активности закиси железа в системе FeO — SiO_2. Активность FeO в расплаве, находящемся в равновесии с твердой закисью железа, равна активности последней. Зависимость активности твердого вещества от температуры может быть выражена уравнением

$$\frac{d \ln a_s}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2},$$

где ΔH — скрытая теплота затвердевания. Считая ее постоянной, получим

$$\ln a_s = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл.}}} \right).$$

Для ΔH нами было принято два значения: — 7660 кал (10) и —9850 кал (11); $T_{\text{пл}} = 1643°$ K. Для этих значений получим

$$\lg a_{\text{FeO}} = 1{,}02 - \frac{1675}{T}, \qquad (17)$$

$$\lg a_{\text{FeO}} = 1{,}31 - \frac{2155}{T}. \qquad (17а)$$

Расчеты были выполнены в интервале между температурой плавления FeO и эвтектикой FeO — Fe_2SiO_4 (1178° C). Активности, вычисленные по уравнениям (17) и (17а), могут быть отнесены с помощью диаграммы плавкости к определенному составу системы. Результаты представлены на рис. 1. Кривая *2* соответствует расчету по уравнению (17), кривая *2'* — по уравнению (17а).

Далее, активность компонента бинарного ионного раствора может быть вычислена из уравнения (10). Полная свободная энергия смеси, содержащей n_1 молей FeO и n_2 молей SiO_2, будет равна

$$F' = (n_1 + n_2)F = n_1F_1 + n_2F_2 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} Q_{12}.$$

Отсюда химический потенциал закиси железа

$$\mu_1 = \frac{\partial F'}{\partial n_1} = F_1 + RT \ln x_1 + x_2^2 Q_{12}. \tag{18}$$

Так как мы рассматриваем системы с большим содержанием закиси железа, то F_1 должна не только формально, но и фактически совпадать с молярной свободной энергией чистой закиси железа. Активность закиси железа в системе определяется соотношением

$$\mu_1 = F_1 + RT \ln a_1. \tag{19}$$

Сравнивая (18) и (19), получим

$$\ln a_1 = \ln x_1 + \frac{x_2^2 Q_{12}}{RT}. \tag{20}$$

Если в (20) положить $Q_{12} = 0$, то активность FeO будет совпадать с ее молярной долей

$$a_1 = x_1. \tag{21}$$

На рис. 1 равенству (21) отвечает прямая *1*.

Наконец, на том же рисунке для сравнения изображена кривая *3*, соответствующая подсчету по теории совершенных ионных растворов в предположении, что система состоит из ионов Fe^{2+}, O^{2-} и SiO_4^{4-}. В этом случае активность закиси железа следует отождествлять с произведением ионных долей Fe^{2+} и O^{2-}

$$a_{FeO} = N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}}.$$

Так как в указанном предположении о ионном составе системы $N_{Fe^{2+}} = 1$, а $N_{O^{2-}} = \frac{3x_1 - 2}{2x_1 - 0}$, то

$$a_{FeO} = \frac{3x_1 - 2}{2x_1 - 1}. \tag{22}$$

Кривая *3* отвечает расчету по уравнению (22).

Аналогичные данные для систем $MnO - SiO_2$, $CaO - SiO_2$ и $MgO - SiO_2$ приведены на рис. 2, 3 и 4. Необходимые для вычисления активностей теплоты плавления были подсчитаны по температурам плавления этих окислов в предположении, что энтропия плавления для них такова же, как и для FeO. В соответствии с принятыми значениями теплоты плавления FeO для каждого из остальных окислов было получено также по два значения теплоты плавления. Обозначения кривых на рис. 2—4 совпадают с обозначениями рис. 1.

Как показывают рис. 1 и 2, в системах $FeO - SiO_2$ и $MnO - SiO_2$ в первом приближении выполняется соотношение (21). Следовательно, для этих систем $Q_{12} = 0$.

В системах $CaO - SiO_2$ и $MgO - SiO_2$ (рис. 3 и 4) наблюдаются отрицательные отклонения от соотношения (21). Из уравнения (20) следует, что в этом случае $Q_{12} < 0$.

Точность расчетов, связанных с использованием диаграмм плавкости, несомненно, очень низка. Это особенно относится к системам $CaO - SiO_2$ и $MgO - SiO_2$. Тем не менее нами была сделана попытка оценить

энергии смешения в этих системах по положению эвтектик $CaO - Ca_2SiO_4$ и $MgO - Mg_2SiO_4$. Оценка производилась с помощью уравнения (20). Активность CaO и MgO определялась, как описано выше, по уравнениям типа (17). Для системы $CaO - SiO_2$ энергия смешения в среднем получилась порядка — 9000 кал, и для системы $MgO - SiO_2$ — порядка

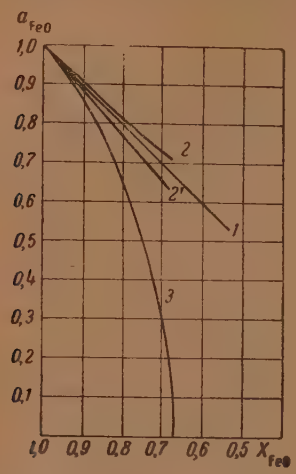


Рис. 1. Активность закиси железа в системе $FeO - SiO_2$

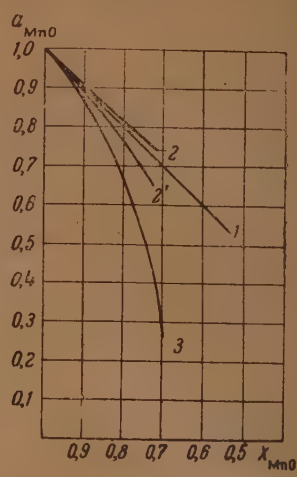


Рис. 2. Активность закиси марганца в системе $MnO - SiO_2$

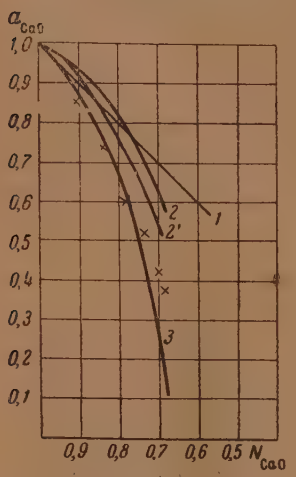


Рис. 3. Активность окиси кальция в системе $CaO - SiO_2$

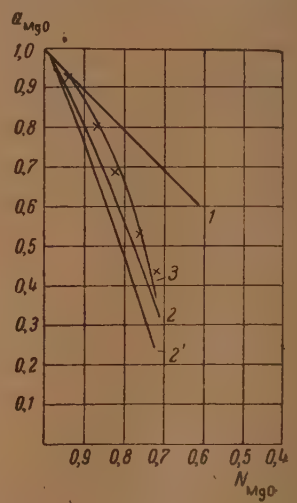


Рис. 4. Активность окиси магния в системе $MgO - SiO_2$

— 45 000 кал. Последующие вычисления коэффициента распределения кислорода между металлом и шлаком показали, что полученное значение для $CaO - SiO_2$ слишком мало (по абсолютной величине), а для системы $MgO - SiO_2$ слишком велико. Пробными расчетами было выяснено, что наилучшим значением является 27 000 кал для обеих систем. Попытки более точного вычисления этих величин, повидимому, не оправдываются точностью экспериментальных данных.

На рис. 3 и 4 крестиками отмечены значения активностей, вычисленные по уравнению (20) при $Q_{12} = -27\,000$ кал. Интересно, что эти

значения активности практически совпадают до некоторого содержания кремнезема с вычисленными по уравнению (22).

Следует, однако, заметить, что полученные значения Q_{12} нельзя применять для всего интервала составов соответствующих бинарных систем. Во всех этих четырех системах при больших содержаниях кремнезема наблюдается расслоение расплавов, что может иметь место только при $Q_{12} > 0$.

Таким образом, для основных пятикомпонентных шлаков нами в дальнейшем принимаются следующие значения Q_{ij}, кроме указанных в равенствах (16). Для пар $FeO - SiO_2$ и $MnO - SiO_2$ $Q_{15} = Q_{25} = 0$, а для пар $CaO - SiO_2$ и $MgO - SiO_2$ $Q_{35} = Q_{45} = -27\,000$. Следовательно, последний член уравнения (15) делается равным

$$\sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} x_i x_j Q_{ij} = (x_3 + x_4) x_5 Q, \tag{23}$$

где $Q = Q_{35} = Q_{45} = -27\,000$ кал.

2. Распределение кислорода между металлом и основными шлаками. Основой для расчета послужили данные Феттерса и Чипмана [12], Джета, Эллиса и Чипмана [13], а также те пробы шлака плавок Винклера и Чипмана [14], в которых не содержалось Al_2O_3 и CaF_2, а содержание P_2O_5 не превышало 0,01 моля на 100 г шлака, т. е. приблизительно 1,5%. Для учета температурной зависимости K_O (коэффициента распределения кислорода) данные группировались по температурным интервалам шириной в 20°. Первый интервал соответствовал температурам 1530—1550°С, следующий—температурам 1551—1570°С и т. д. В пределах каждого интервала зависимость K_O игнорировалась и принималось, что все значения K_O относятся к средней для данного интервала температуре: для первого — к 1540° С, для второго — к 1560° С и т. д. При температурах ниже 1530° С и выше 1730° С для каждого двадцатиградусного интервала можно было найти не больше 1—2 анализов. Поэтому мы ограничились рассмотрением только тех данных, которые относились к температурам 1530—1730° С. Содержание кремнезема в шлаках колебалось в пределах от 0 до 40% по весу. Шлаки Феттерса и Чипмана не содержат MnO и, таким образом, являются четырехкомпонентными, если не считать Fe_2O_3 и S. Неизбежное содержание Fe_2O_3 во всех шлаках игнорировалось и при подсчете молярных долей не учитывалось, так же как и содержание P_2O_5 для тех шлаков, где этот окисел в небольших количествах присутствовал.

Коэффициент распределения кислорода между металлом и шлаком представляет собой отношение

$$K_O = \frac{a_{FeO}}{[O]}, \tag{24}$$

где a_{FeO} — активность закиси железа в шлаке, а [O] — активность кислорода в металле. Ввиду того что содержание кислорода в металле очень мало, эта величина может быть отождествлена с весовым процентом кислорода в металле. Активность закиси железа в шлаке может быть вычислена на основании уравнений (15) и (23) следующим образом. Молярная свободная энергия пятикомпонентного шлака на основании этих уравнений равна

$$F = \sum_{i=1}^{5} x_i F_i + RT \sum_{i=1}^{5} x_i \ln x_i + (x_3 + x_4) x_5 Q. \tag{25}$$

Таблица 1

№ по пор.	Автор	№ плавки	Проба металла	Проба шлака	Температура, °С	Содержание кислорода в стали, вес. %	Анализ шлака, вес. %							K_O	K'_O
							CaO	SiO_2	FeO	Fe_2O_3	MgO	P_2O_5	MnO		
1	Феттерс и Чипман	E—4	8		1598	0,153	41,86	26,55	20,38	2,97	7,52			3,30	0,65
2		E—5	5		1593	0,107	42,05	31,54	15,02	1,76	8,81			4,00	0,33
3			7		1602	0,103	41,73	31,73	14,77	1,49	9,84			4,20	0,35
4		E—10	9		1601	0,168	29,33	22,92	33,00	4.00	9,44			3,98	1,22
5			11		1596	0,155	29,63	22,96	32,40	4,50	9,19			4,17	1,29
6		E—11	11		1594	0,142	35,07	24,30	27,87	4,03	7,92			4,27	1,12
7		E—12	12		1605	0,171	15,44	3,52	65,96	10,42	4,37			4,27	3,92
8			17		1607	0,133	24,46	2,82	57,23	10,42	4,27			4,75	4,30
9		E—15	14		1601	0,116	34,90	7,38	41,61	10,84	4,38			4,76	3,41
10		E—16	14		1597	0,191	14,34	26,02	41,00	3,45	15,22			3,82	1,09
11			18		1608	0,173	11,75	29,22	36,62	3,10	19,20			4,10	0,76
12		E—19	28		1608	0,160	25,32	29,04	26,85	2,88	15,18			3,84	0,64
13		E—20	2		1593	0,229	0,82	1,18	85,72	6,07	6,20			3,82	3,76
14			18		1602	0,163	26,49	23,78	35,02	4,19	10,32			4,17	1,27
15			24		1610	0,172	28,85	18,10	39,21	5,85	7,57			3,88	1,73
16		E—21	2		1592	0,223	<0,1	1,54	86,83	6,73	3,79			4,10	4,07
17			4		1600	0,231	<0,1	1,74	86,42	6,57	3,89			3,96	3,91
18		E—22	8		1602	0,158	15,69	2,02	69,07	9,85	3,68			4,60	4,45
19			12		1596	0,118	26,01	1,44	56,30	12,33	3,61			5,14	4,87
20			18		1596	0,091	37,39	33,08	14,51	0,84	12,99			4,70	0,26
21			22		1604	0,166	23,60	25,40	35,60	3,45	11,33			4,16	1,14

22			26		1601	0,196	14,19	13,94	57,87	6,83	6,90			3,93	2,55
23			28		1604	0,186	16,26	21,66	48,42	4,51	8,56			4,12	1,70
24			30		1598	0,182	12,95	20,40	51,02	4,46	10,51			4,11	1,96
25		E—25	9		1602	0,197	<0,1	15,24	67,58	5,20	12,42			4,07	2,84
26			11		1605	0,193	<0,1	18,76	60,33	5,09	15,31			4,09	2,33
27		E—28	15		1600	0,211	следы	0,68	90,35	6,22	3,21			4,43	4,41
28			18		1600	0,215	следы	0,56	90,50	5,72	3,17			4,35	4,35
29			27		1597	0,170	17,72	0,94	67,48	9,74	4,32			4,11	4,00
30	Винклер и Чипман	E—32	19	20	1610	0,139	0,32	2,52	57,83	4,41	1,82		33,01	4,28	4,24
31			21	22	1593	0,106	0,34	13,74	39,26	3,22	5,68		37,88	3,98	3,28
32			23	24	1610	0,078	0,28	22,01	24,47	1,57	12,46		39,24	3,88	2,04
33			25	27	1610	0,095	0,28	22,12	26,81	1,82	12,76		36,47	3,51	1,82
34		E—34	26	27	1608	0,045	36,11	33,04	6,41	1,26	14,97	1,37	6,33	4,30	0,23
35		E—35	9	8	1600	0,0041	31,24	39,14	1,16	0,22	26,20	0,035	1,01	(10,20)	—
36			15	16	1605	0,0053	28,81	40,34	0,68	0,22	26,91	0,019	1,71	4,53	—
37			23	24	1610	0,032	24,95	36,90	5,22	0,22	23,74	0,16	6,87	4,71	0,18
38		E—36	7	8	1608	0,088	25,79	29,41	13,70	2,83	22,58	1,03	3,73	3,84	0,82
39			9	10	1605	0,077	22,48	35,13	16,80	1,11	19,53	0,52	3,77	5,27	1,43
40		E—37	3	4	1600	0,113	34,34	28,92	19,34	2,99	11,45	1,09	1,18	4,53	0,13
41			15	14	1591	0,087	37,19	31,70	15,79	2,32	11,03	0,61	1,15	4,87	0,40
42			21	20	1608	0,134	31,65	24,48	27,62	4,54	9,46	0,55	1,10	4,45	1,16
43	Джет, Эллис	4			1602	0,193	16,10	5,52	61,00	7,10	5,34	0,85	2,47	3,63	3,11
44	и Чипман	7			1592	0,170	16,78	5,73	60,16	7,63	4,71	0,90	2,39	4,12	3,52
45		17			1602	0,175	18,97	9,49	53,22	6,33	6,35	0,96	2,83	3,88	2,84
	Среднее	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,21	—

Полная свободная энергия получается отсюда умножением F на общее число молей всех окислов в шлаке

$$F' = F\left(\sum_{i=1}^{5} n_i\right) = \sum_{i=1}^{5} n_i F_i + RT \sum_{i=1}^{5} n_i \ln x_i + \frac{(n_3 + n_4)\, n_5}{\sum_{i=1}^{5} n_i} Q.$$

Химический потенциал FeO будет равен

$$\mu_1 = \frac{\partial F'}{\partial n_1} = F_1 + RT \ln x_1 - (x_3 + x_4)\, x_5 Q. \tag{26}$$

С другой стороны,

$$\mu_1 = F_1 + RT \ln a_1 = F_1 + RT \ln x_1 + RT \ln f_1, \tag{27}$$

где f_1 — коэффициент активности FeO в шлаке. Сравнение (27) и (26) показывает, что

$$\lg f_1 = -(x_3 + x_4)\, x_5 \frac{Q}{4{,}575\, T}. \tag{28}$$

Или, учитывая, что $Q = -27\,000$ кал,

$$\lg f_1 = \frac{5900}{T}(x_3 + x_4)\, x_5. \tag{29}$$

Таким образом, $f_1 \geqslant 1$. В связи с этим необходимо подчеркнуть, что окиси кальция и магния в присутствии кремнезема в основных шлаках повышают коэффициент активности закиси железа в шлаке. С другой стороны, кремнезем оказывает такое же действие на закись железа только постольку, поскольку в шлаке содержатся окись кальция или окись магния.

Активность FeO в шлаке будет равна

$$a_{FeO} = x_1 f_1. \tag{30}$$

С помощью (29), (30) и (24) легко может быть подсчитан коэффициент распределения кислорода. Вычисленные по этим уравнениям значения K_O при $T = 1600°$ C содержатся в предпоследней графе табл. 1. Уравнение (21) при $T = 1600°$ C $= 1\,873°$ K принимает вид

$$\lg f_1 = 3{,}15\,(x_3 + x_4)\, x_5. \tag{29a}$$

Подсчет коэффициента активности закиси железа для всех шлаков табл. 1 производился по уравнению (29а).

В последней графе табл. 1 приведены для сравнения значения K'_O, вычисленные по способу Самарина, Шварцмана и Темкина [2]. При этом мы также пренебрегали содержанием Fe_2O_3 и P_2O_5 в шлаках. Значения K'_O вычислялись следующим образом:

$$K_O' = \frac{N_{Fe^{2+}} \cdot N_{O^{2-}}}{[O]},$$

где $N_{Fe^{2+}}$ и $N_{O^{2-}}$ — ионные доли (1) железа и кислорода, а [O] — содержание кислорода в металле в весовых %.

В одном моле шлака общее число катионов равно $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 - x_5$, число ионов кислорода равно $1 - x_5 - 2x_5 = 1 - 3x_5$, а общее число анионов $1 - 2x_5$. Следовательно,

$$K'_O = \frac{x_1}{1 - x_5} \cdot \frac{1 - 3x_5}{1 - 2x_5} \cdot \frac{1}{[O]}. \tag{31}$$

Учет содержания Fe_2O_3 путем пересчета его на FeO несколько повысил бы полученные нами значения K', а предположение, что Fe_2O_3

присутствует в виде анионов, например, в виде FeO_3^{3-}, снизило бы их, не изменив существенно общей картины. Возможность подсчета K_O' по уравнению (31) ограничена условием $3x_5 < 1$. Для двух шлаков Винклера и Чипмана, относящихся к рассматриваемому температурному интервалу и помещенных в табл. 1 под порядковыми номерами 35 и 36, это условие не выполняется.

Сравнение двух последних граф табл. 1 показывает, что, в то время как значения K'_O с изменением состава шлака обнаруживают систематические изменения в несколько десятков раз, наши значения K_O для тех же шлаков остаются достаточно постоянными. Колебания носят, повидимому, случайный характер и по величине обычны для подобного рода измерений. Только в одном случае (порядковый № 35) наблюдалось резкое выпадение ($K_O = 10{,}20$). Этот случай соответствует очень малому содержанию кислорода в металле и шлаке. Соответствующее ему значение K_O в среднее не включено. Необходимо подчеркнуть, что следующее за ним (№ 36) ничем не отличается от остальных, хотя содержание кислорода в стали и шлаке по порядку величины было таким же, как и в предыдущем случае. При других температурах такого же порядка содержание кислорода в металле и шлаке встретилось еще только в двух случаях. Это та же плавка $E = 35$ Винклера и Чипмана. Первый случай относится к $T = 1530°$ C (проба металла *1*, проба шлака *2*) и соответствует содержанию кислорода в стали 0,0034% по весу. Здесь не наблюдалось особенно сильного отклонения K_O от среднего для данного температурного интервала (1530—1550° C) значения: оно оказалось равным 6,87 при среднем 5,45. В этом температурном интервале из 8 значений K_O еще одно получилось приблизительно таким же (6,47), хотя содержание кислорода в металле (и соответственно в шлаке) было примерно в 17 раз больше, чем в предыдущем случае. Во втором случае, относящемся к температуре 1620° C (проба металла *4*, проба шлака *3*), опять наблюдалось резкое отклонение от среднего значения ($K_O = 18{,}90$ при среднем 4,00). Содержание кислорода в металле составляло 0,0038%. Это значение K_O в среднее для соответствующего температурного интервала нами также не было включено. Таким образом, из 165 значений K_O, вычисленных нами для разных температур, только 2 обнаружили сильные отклонения от соответствующих средних. Мы склонны объяснять эти отклонения ошибками анализов.

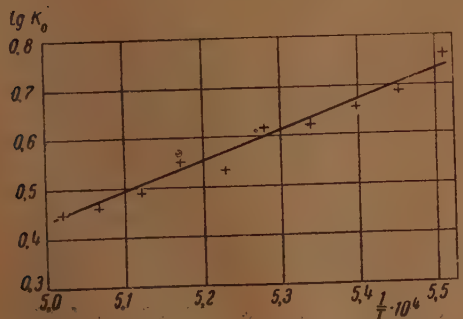


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения кислорода от температуры

Таблица 2

Температурный интервал, °C	Число отдельных значений K_O, вошедших в среднее	Среднее значение K_O
1530—1550	8	5,45
1551—1570	9	4,87
1571—1590	16	4,49
1591—1610	44	4,21
1611—1630	34	4,00
1631—1650	23	3,43
1651—1670	12	3,50
1671—1690	8	3,11
1691—1710	4	2,95
1711—1730	5	2,82

Не приводя полностью результатов расчетов K_O при других температурах, ограничимся лишь сводкой средних значений для разных температурных интервалов с указанием числа значений, вошедших в сред-

нее (табл. 2). При этом не включены в среднее были только два оговоренных выше значения.

По данным табл. 2 на рис. 5 представлена зависимость $\lg K_0$ от $1/T$. По наклону полученной прямой на основании соотношения

$$\frac{d \ln K_0}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}$$

можно подсчитать ΔH — приращение теплосодержания системы при переходе 1 моля закиси железа из шлака в металл. ΔH оказалось равным приблизительно $+26\,000$ кал/моль.

Выражаю глубокую благодарность О. А. Есину за интерес к работе и ценные советы.

Выводы

1. На примере распределения кислорода между металлом и основными шлаками, состоящими из FeO, MnO, CaO, MgO и SiO_2, показано, что при выводе термодинамических свойств силикатных систем следует считать эти системы состоящими лишь из простейших ионов.

2. Отклонения реальных ионных растворов с общим ионом от идеальных законов обусловлены, в первую очередь, зависимостью средней потенциальной энергии частицы по отношению к ближайшим соседям от состава следующего за ними ионного слоя. Эта зависимость может быть учтена с помощью «энергий смешения», причем в общем случае многокомпонентной системы каждой паре компонентов соответствует своя энергия смешения.

3. В рассмотренных пятикомпонентных силикатных системах все энергии смешения в первом приближении оказываются равными нулю, за исключением пар $CaO—SiO_2$ и $MgO—SiO_2$. Энергии смешения этих двух пар приблизительно одинаковы и равны — 27 000 кал. Этим объясняется то, что в основных шлаках, содержащих кремнезем, CaO и MgO повышают коэффициент активности закиси железа в шлаке. Такое же действие оказывает кремнезем в присутствии CaO и MgO.

Сибирский металлургический институт
имени Серго Орджоникидзе
Сталинск

Поступила
12. VI. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Темкин, Журн. физ. хим., **20**, 105, 1946.
2. А. Самарин, Л. Шварцман и М. Темкин, Журн. физ. хим., **20**, 111, 1946.
3. А. С. Хейнман, Известия АН СССР, ОТН, № 10, 1439, 1946.
4. О. Есин и В. Кожеуров, Журн. прикл. хим., **21**, 765, 1948.
5. О. Есин, Журн. физ. хим. **21**, 479, 1947.
6. О. Есин, ДАН СССР, **59**, 289, 1948.
7. R. Becker, Z. Metallkunde, **29**, 247, 1937.
8. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, **13**, 411, 1943.
9. В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая, Журн. физ. хим., **22**, 69, 1948.
10. С. Т. Ростовцев, Теория металлургических процессов, стр. 39, 1944.
11. Я. И. Герасимов, Сталь, № 1, 7, 1947.
12. K. L. Fetters a. J. Chipman, Metals Technology, Febr. 1941, T. P. 1316.
13. E. K. Jette, O. B. Ellis a. J. Chipman, Metals Technology, Aug. 1941, T. P. 1321.
14. T. B. Winkler a. J. Chipman, Metals Technology, Apr. 1946, T. P. 1987.

К МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ

А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич и Н. И. Ладыжникова

Определение вязкости сжиженных газов отличается некоторыми методическими особенностями, вызванными их высокой упругостью пара. В литературе описан ряд вискозиметров, предназначенных для измерений с сжиженными газами при повышенном давлении. Вязкость измеряли по скорости падения цилиндрического тела в трубке, заполненной сжиженным газом, или по скорости истечения последнего через капилляр.

Приборы первого типа сложны по конструкции [1, 2]. Более простыми и удобными для пользования являются приборы второго типа, представляющие собой видоизменения вискозиметра Оствальда [3—7]. Общим недостатком описанных вискозиметров является то, что объем истекающего сжиженного газа не фиксируется автоматически. Поэтому приходится устанавливать константу прибора при разном его заполнении или же вводить в вискозиметр точно отмеренное количество жидкости, что мало удобно практически. Кроме того, это не приводит к цели, когда измерение выполняют при нескольких температурах.

Планк и Гунт [8] описали вискозиметр, в котором жидкость вытекает при фиксированном гидростатическом давлении. Но, по свидетельству самих авторов, пользование вискозиметром сопряжено с затруднениями (заполнение шарика, получение непрерывного столбика жидкости в капилляре, необходимость запаивать прибор).

В настоящей заметке описывается более простая и удобная конструкция вискозиметра, лишенная указанных недостатков и обеспечивающая автоматическое установление определенного столба жидкости.

Вискозиметр изображен на приложенном рисунке. Термометрический капилляр (длина 11,5 см, наружный диаметр 0,7 мм, внутренний диаметр 0,3 мм) соединен с шариками *1* и *3* и резервуаром *6*. Объем шарика (6 мл) фиксируется метками *2* и *4*, нанесенными на отрезках капилляра одного и того же диаметра, равного 0,8—1,0 мм. Во время опорожнения шарика *1* заполняется резервуар *6*, уровень жидкости в котором достигает *7*. Таким образом, при любом заполнении вискозиметра в момент начала отсчета времени истечения жидкости (мениск находится у метки *2*) сохраняется постоянная высота столба жидкости.

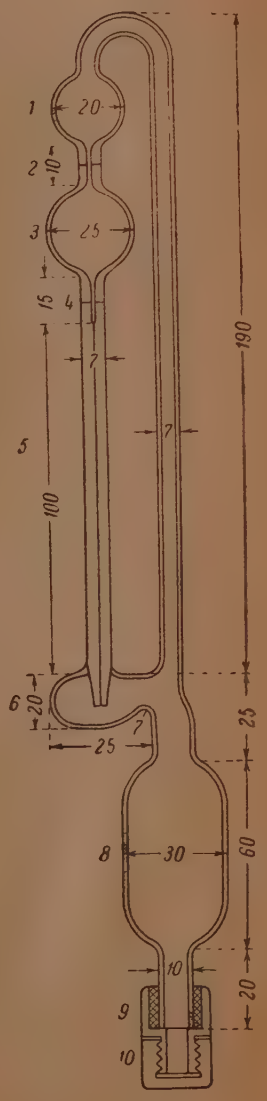


Рис. 1

Стеклянный вискозиметр закреплен при помощи сплава Вуда в муфте из нержавеющей стали *9*. Растворитель конденсируют на холоду, после чего на муфту навинчивают колпачок *10* [9].

Вискозиметр устанавливают в термостате (±0,03°), пользуясь специальным штативом. После выравнивания температуры вискозиметр поворачивают на 180°, причем штатив обеспечивает вертикальность вискозиметра. После измерения вискозиметр возвращают в исходное положение, заполняют шарики жидкостью и проводят повторное измерение.

В качестве примера мы измерили вязкость жидкого аммиака, литературные данные относительно которой не вполне согласуются друг с другом.

Константу вискозиметра C определили калибровкой с водой и вычисляли по формуле

$$\eta = Ctd - \frac{C'd}{t},$$

где η — вязкость воды по данным Дорсей [10],
d — плотность воды,
t — время истечения воды.

Константу C' вычисляли из геометрических размеров вискозиметра по формуле

$$C' = \frac{mV}{8\pi l},$$

где V — объем шарика вискозиметра,
l — длина капилляра вискозиметра,
m — константа Хагенбаха, принятая равной 1,12.

Измерения выполнены в двух вискозиметрах. Время истечения воды изменялось в пределах от 19 до 24 мин. (вискозиметр № 1) и от 28 до 32 мин. (вискозиметр № 2). Время истечения жидкого аммиака составляло около 5 мин. (вискозиметр № 1) и около 7 мин. (вискозиметр № 2) и измерялось с точностью ±0,2 сек.

		15°	20°	25°
Константа C прибора	№ 1:	$0,0_57699$	$0,0_57692$	$0,0_57703$
Константа C »	№ 2:	—	$0,0_55282$	$0,0_55285$

Поправка на кинетическую энергию для жидкого аммиака составляет 1,7—3% от измеряемой величины.

В табл. 1 приводятся данные, использованные для расчета, и результаты измерений*.

Таблица 1

t°C	η_{H_2O}	d_{H_2O}	d_{NH_3}	Вязкость жидкого аммиака		
				I	II	средн.
15	0,01145	0,99913	0,6175	$0,00147_8$	$0,00148_0$	$0,00147_9$
20	0,01009	0,99823	0,6103	$0,00141_1$	$0,00141_0$	$0,00141_1$
25	0,00895	0,99708	0,6028	$0,00134_5$	$0,00134_5$	$0,00134_5$

Сопоставим наши данные с имеющимися в литературе значениями вязкости жидкого аммиака (табл. 2).

В табл. 2 вязкость выражена в сантипуазах. Наши данные наиболее близки к данным Планка и Гунта.

* Мы воспользовались литературными данными для плотности жидкого аммиака [11]. К ним близки наши экспериментальные данные, точность которых несколько ниже: 0,6178 (15°), 0,6103 (20°), 0,6030 (25°).

Таблица 2

t°C	Штакельбек [1]	Моносзон и Плесков [6]	Плесков и Игамбердыев [7]	Планк и Гунт [8]	Наши данные
15	—	$0,155_5$	—	0,1457*	$0,147_9$
20	0,219	$0,148_0$	0,146	—	$0,141_1$
25	—	—	—	0,1350**	$0,134_5$

* Среднее из двух независимых измерений: 0,1468 и 0,1446.
** Оба изменения дали один и тот же результат.

Выводы

Описан капиллярный вискозиметр для измерения вязкости сжиженных газов под давлением и измерена вязкость жидкого аммиака при 15, 20, и 25° С.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
2. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Stackelbeck, Z. gesam. Kälte Ind., 40, 33, 1933.
2. J. H. Awbery, E. Griffiths, Proc. Phys. Soc., 48, 372, 1936.
3. Heydwiller, см. Барр, Вискозиметрия, 110.
4. Kuenen, Visser, там же.
5. J. R. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 47, 633, 1925.
6. А. М. Моносзон, В. А. Плесков, Журн. физ. хим., 3, 242, 1932.
7. В. А. Плесков, И. Игамбердыев, Журн. физ. хим., 13, 701, 1939.
8. C. J. Plank, H. Hunt, J. Am. Chem. Soc., 61, 3590, 1939.
9. А. И. Шатенштейн, Журн. физ. хим., 15, 246, 1941.
10. E. Dorsey, Intern. Crit. Tables, 5, 10, 1929.
11. G. Cragoe, D. Harper, Sci. Pap. Bur. Stand., No. 420, 1921.

ДИСКУССИЯ

ОТВЕТ НА СТАТЬЮ ХЕЙНА «О ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ Г. М. ПАНЧЕНКОВА»

Г. М. Панченков

Критика разработанной мной [1] теории вязкости жидкостей Хейном [2], как будет показано ниже, представляет собой образец фальсификации научных данных, основанной на неправильной постановке вопросов и неверных ответах на них.

Как это уже было указано мной [3], при теоретическом расчете вязкостей бензола и четыреххлористого углерода не был учтен стерический фактор f_s и была допущена ошибка при определении числового значения универсальной постоянной α, входящей в выведенное мной уравнение температурной зависимости вязкости, которое для шарообразных молекул должно быть записано в следующей форме:

$$\eta = f_s{}^2 M^{-5/6} \rho^{4/3} T^{1/2} e^{\varepsilon/RT} (1 - e^{-\varepsilon/RT})^2, \qquad (1)$$

где $\alpha = 3\sqrt{6R}(4/3\pi)^{2/3} N_0^{1/6}$, r — радиус молекулы, M — молекулярный вес, ρ — плотность жидкости, T — абсолютная температура, ε — энергия связи молекул жидкости, R — универсальная газовая постоянная, N_0 — число Авогадро.

При правильном расчете постоянная α будет больше той, которая была рассчитана ошибочно, в 31,98 раза, если не учитывать f_s, во столько же раз больше будут вычисленные величины вязкостей четыреххлористого углерода и бензола во всем температурном интервале. При устранении ошибки и учете стерического фактора теоретическая кривая зависимости вязкости жидкостей от температуры, повторяя полностью ход экспериментальной кривой, согласуется с опытом и по абсолютному значению величин.

Расчет абсолютных значений вязкости делался мной только в этих двух случаях. Во всех остальных случаях проверка выведенного мной уравнения зависимости вязкости от температуры проводилась общеизвестным и общепринятым методом. На основании экспериментальных данных по двум крайним точкам температурного интервала определялись константы $A = \alpha r^2 M^{5/6}$ и ε, а затем с помощью этих данных рассчитывались значения коэффициентов вязкости во всем температурном интервале. Такие расчеты были сделаны для большего числа жидкостей различной природы и показали хорошее согласие рассчитанных значений вязкостей с опытными. Найденные указанным образом константы A и ε использовались с хорошими результатами для расчетов вязкости смесей жидкостей и зависимости вязкости жидкостей от давления, что является дополнительным убедительным критерием правильности избранного метода проверки уравнения температурной зависимости вязкости жидкости. Но, неизвестно по какой причине, такой метод проверки уравнения не удовлетворяет Хейна.

Устранение допущенной мной арифметической ошибки при расчете коэффициента α в уравнении (1) и учет фактора f_s приводит, как это указано в уже цитированной статье [3] и подробно будет рассмотрено в готовящейся к печати статье, что выведенное мной уравнение температурной зависимости вязкости жидкости справедливо с той же точностью, как это было указано в предыдущих сообщениях.

Таким образом вопрос, казалось бы, ясен. Хейн же делает большое число ненужных расчетов. Так, например, он рассчитывает вязкость бензола, принимая координационное число равным не 6,2, что лучше соответствует экспериментальным данным, а 6. Это нужно Хейну для того, чтобы получить различное отношение теоретически рассчитанной вязкости к экспериментально найденной для бензола и четыреххлористого углерода, тогда как, что было показано нами выше, это отношение одинаково и равно 31,98, если не учитывать f_s*. Из табл. 1 и 2 Хейна все же вытекает, что отношение теоретически рассчитанных величин вязкостей жидкостей к экспериментально найденным для бензола и четыреххлористого углерода при различных температурах постоянно. Или, пользуясь его обозначениями,

---

* При учете f_s оно равно ~ 1.

$$\frac{\eta_{в\,(ист)}}{\eta_{эксп}} = \text{const},$$

Таким образом из этих таблиц вытекает вывод, что выведенное мной уравнение температурной зависимости вязкости жидкостей, с точностью до постоянной величины, совершенно правильно передает изменение вязкости жидкостей с температурой. Однако такого вывода Хейн не делает. Мало того, для создания ложного впечатления, что экспериментальные данные совсем не согласуются с теоретическими, Хейн на рис. 1 и 2 приводит экспериментальные кривые (кривые *1*) в одном температурном интервале (0—80° для бензола и 75—120° для пропилового спирта), а рассчитанные кривые по моему уравнению (кривые *3*) — в другом температурном интервале (240—270° для бензола и 230—250° для пропилового спирта), т. е. выше их точек кипения.

Для каждого очевидно, что если при расчете величины α допущена ошибка вследствие того, что пропущен множитель f_s, то все расчеты без этого множителя будут давать неверные результаты. Хейн же делает большое число ненужных расчетов: он, например, производит расчет радиуса молекулы бензола и получает (как это и следовало ожидать без расчетов) неправильную величину, рассчитывает значения константы A для метилового спирта, пропилового спирта, нормального гептана. В последнем случае расчеты можно было бы сделать для всех известных веществ, получилась бы таблица в несколько томов, но от этого критика не стала бы научной. Так же ненужны и расчеты вязкостей бензола и нормального пропилового спирта, помещенные в табл. 4 и 5 § 2 рассматриваемой статьи Хейна, так как без учета множителя f_s результаты будут неверны. При проверке правильности вычисленного значения скрытой теплоты испарения NaCl Хейн всячески обыгрывает напечатанную ошибочно цифру для ε_{NaCl} — 8501 кал/моль, но не использует правильно найденную цифру 8902, 2 кал/моль.

Проделав указанные выше манипуляции с расчетами, Хейн переходит к „проверке правильности вывода уравнения из физических посылок теории".

Хейн считает, что, определяя отношение времен существования τ_1 и отсутствия τ_2 связи как

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{1 - e^{-\varepsilon/RT}}{e^{-\varepsilon/RT}}, \tag{2}$$

я допускаю непоследовательность. Он считает, что соотношение (2) противоречит исходным положениям моей теории, и выводит соотношение, которое, по его мнению, соответствует исходным положениям моей теории, имеющее вид:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{1 - e^{-\varepsilon/RT}}{1 + e^{-\varepsilon/RT}}. \tag{3}$$

Как легко показать, выражение (3) совсем не вытекает из исходных положений моей теории и является физически абсурдным. Из исходных положений моей теории вытекает правильное выражение (2), которым я и пользовался при выводе своего уравнения. Для этого более подробно, чем это было сделано, рассмотрим то место вывода, где было необходимо это соотношение. Это соотношение было необходимо для определения вероятности δ_2 того, что молекулы обоих соприкасающихся слоев разъединены (стр. 80—81 моей монографии [1]).

Обозначим вероятность того, что молекулы обоих соприкасающихся слоев объединены через δ_1. Тогда, очевидно,

$$\delta_1 + \delta_2 = 1,$$
$$\delta_2 = 1 - \delta_1. \tag{4}$$

Вероятность δ_1 можно определить или, так же как это сделано в моей монографии [1], с помощью соотношения

$$\delta_1 = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}, \tag{5}$$

или, что то же самое, с помощью соотношения

$$\delta_1 = \frac{N_1}{N}, \tag{6}$$

где N_1 — число молекул на единице площади поверхностей 1-го и 2-го слоев, могущих объединится, а N — общее число взаимодействующих молекул на единице площади поверхностей 1-го и 2-го слоев. Число взаимодействующих молекул с молекулами другого слоя на единице площади каждого слоя будет, согласно исходным положениям теории, равно половине их общего числа, поэтому N будет равно общему числу молекул на единице площади данной поверхности.

Согласно тем же исходным положениям теории, объединиться могут не все молекулы с энергией, меньшей ε, а только те, расстояние между которыми больше равно-

весного расстояния r_0. Число таких молекул N_1' в каждом слое будет равно половине числа молекул, энергия которых меньше энергии связи ε, так как в среднем одинаковое число молекул будет находиться на расстояниях, больших r_0 и меньших r_0, от молекул следующего слоя. Поэтому согласно статистике Максвелла — Больцмана и вышеуказанным условиям

$$N_1' = \frac{1}{2} N (1 - e^{-\varepsilon/RT}). \tag{7}$$

Общее число молекул, принадлежащих к 1-му и 2-му слою, могущих объединиться, будет таким образом

$$N_1 = \frac{1}{2} N (1 - e^{-\varepsilon/RT}) + \frac{1}{2} N (1 - e^{-\varepsilon/RT}) = N (1 - e^{-\varepsilon/RT}). \tag{8}$$

Подставляя (8) в (6), получим

$$\delta_1 = 1 - e^{-\varepsilon/RT}, \tag{9}$$

а подставляя (9) в (4), найдем

$$\delta_2 = e^{-\varepsilon/RT}, \tag{10}$$

т. е. то соотношение, которым мы пользовались при выводе формулы зависимости вязкости жидкостей от температуры.

То же самое получится, как это нетрудно видеть, если мы воспользуемся выражениями (2) и (5) и подставим в выражение (4). Все эти рассуждения справедливы только при том условии, если стерический множитель f_s равен единице, как это нами и принималось. Если считать, что стерический множитель f_s не равен единице, то, как это будет показано в готовящейся к печати подробной статье, являющейся развитием уже цитированной работы [3], выводы несколько меняются.

Таким образом, выражение (2) правильно и вытекает из основных положений моей теории; выражение же (3), предлагаемое Хейном, не вытекает из основных положений моей теории и неверно.

Абсурдность этого выражения Хейна видна и из следствий, получаемых из него. Если предположить, что $T \to 0$, то из предложенного Хейном выражения (3) следует, что при этом $\frac{\tau_1}{\tau_2} = 1$, или, другими словами, $\tau_1 = \tau_2$. Это означает, что при абсолютном нуле половина молекул не связана. Таким образом в полном противоречии со статистикой Максвелла—Больцмана, по которой при абсолютном нуле все молекулы должны быть связаны, так как их кинетическая энергия становится равной нулю (если не учитывать нулевой энергии), по Хейну получается, что при абсолютном нуле молекулы имеют одинаковую вероятность быть связанными и несвязанными. Получается противоречащий закону сохранения абсурдный вывод: несмотря на то, что кинетическая энергия молекул при абсолютном нуле и равна нулю, связь может быть разрушена с очень большой вероятностью ($\delta_2 = \frac{1}{2}$).

Из выражения же (2), которым пользовался я, вытекает вполне разумный вывод, что если $T \to 0$, то $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \infty$, т. е. среднее время существования связи при абсолютном нуле становится бесконечно большим, т. е. все молекулы переходят в связанное состояние. Не обращая внимания на полную абсурдность полученного соотношения (3), Хейн применяет его к выводу так называемого «правильного» уравнения зависимости вязкости от температуры. Но для всех, кроме Хейна, очевидно, что уравнение зависимости вязкости жидкости от температуры, полученное на основании абсурдной зависимости для отношения средних времен существования и отсутствия связи (выражение (3)), будет также абсурдным. Хейн же это уравнение проверяет расчетным путем и приводит графический результат расчетов на рис. 1 и 2, показывающий несостоятельность выведенного им уравнения. Эта часть работы убедительно показывает незнакомство Хейна с такими физическими законами, как закон сохранения энергии.

Убедившись расчетным путем в полной несостоятельности выведенного им уравнения, Хейн переходит к «анализу физических основ» моей теории вязкости жидкостей. В этой части статьи Хейн соглашается с высказанным мной положением, что при действии между молекулами сил отталкивания не происходит обмена количеством движения между слоями жидкости, приводящего к изменению их относительной скорости. Хейн считает, что и в случае наличия сил притяжения передачи количества движения также не будет. Но это справедливо только при том условии, которое забывает Хейн: если между молекулами не образуется жесткая связь. Если же образуется жесткая связь, как это принимается мной в исходных положениях теории (что известно Хейну, так как он пишет об этом в § III п. 1 разбираемой статьи), то передача количества движения, приводящая к изменению относительной скорости движения слоев жидкости, становится возможной. При расстояниях между молекулами, больших чем r_0 (и энергии меньше ε), происходит объединение молекул в комплекс, представляющий кине-

тическую единицу. Таким образом, вывод Хейна о том, что предложенный мной механизм вязкого течения «отпадает», также неверен.

Заданный Хейном вопрос о том, в какие формы энергии переходит потерянная кинетическая энергия, также говорит о незнании им основных физических законов.

Утверждение Хейна, что уравнение вязкости смесей жидкостей, предложенное мной, несостоятельно, основано на его «доказательствах» «несостоятельности» уравнения зависимости вязкости чистых жидкостей от температуры. А так как эти «доказательства» неверны, как это показано выше, то отпадает и это обвинение. Интересно, что «критика» моей теории, близкая по духу этой, была развита Б. В. Дерягиным и Н. Д. Соколовым [4]. Критика эта была основана на том шатком основании, что авторам, как это они сами отметили, непонятен вывод уравнения температурной зависимости вязкости. Авторы этой критики считают, например, факт наличия сил притяжения между молекулами, когда расстояние между ними больше равновесного r_0, и сил отталкивания при расстояниях меньше r_0, который использован мной при выводе формулы зависимости вязкости от температуры, «парадоксальным». Ответ на эту «критику» был мной дан в свое время [5].

Нефтяной институт
им. И. М. Губкина
Москва

Поступила
20. I. 1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, ДАН, 50, 329, 1945; 51, 361, 453, 1946; Журн. физ. хим., 20, 311, 1011, 1943; Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат. 1947.
2. Хейн, Журн. физ. хим., 22, 1513, 1948.
3. Г. М. Панченков, ДАН, 63, № 6, 701, 1948.
4. Б. В. Дерягин и Н. Д. Соколов. Советская книга, 8, 1947.
5. Г. М. Панченков. Вестник Моск. университета, № 6, 153, 1948.

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ Е. А. ШИЛОВА и А. И. СЛЯДНЕВА «КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АКТИВНОГО ХЛОРА С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ».

Журн. физ. хим. **22**, 1312, 1948

	Напечатано	*Должно быть*
На стр. 1314 в подписи под рис. 1	*6*—0,25 *M* HCl	*6*—0,25 *M* KCl

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ Р. Х. БУРШТЕЙН И Б. Н. МИЛЛЕР «ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ АДСОРБИРОВАННОГО НА УГЛЕ КИСЛОРОДА ПО ЕГО СПОСОБНОСТИ ОБРАЗОВЫВАТЬ ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА И ВОДУ»

Журн. физ. хим. **23**, 43, 1949

	Напечатано	*Должно быть*
На стр. 49 строки 46—47 сверху	Академия Наук СССР Институт физической химии	Академия Наук СССР Институт физической химии Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ АЦЕТИЛАЦЕТОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Д. Н. Шигорин

Настоящая работа посвящена исследованию водородной связи кето-энольной таутомерной системы — ацетилацетона

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightleftarrows CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3.$$

Сопоставление энергий таутомерных форм, вычисленных по аддитивной схеме, показывает, что кето-форма примерно на 17 ккал энергетически выгоднее энольной. Несмотря на это, в рассматриваемой системе в термодинамическом равновесии энольная форма представлена в значительно большем количестве (~80%), чем кето-форма (~20%).

Это обстоятельство является особенностью данной системы. Энольная форма в значительной мере стабилизируется и становится термодинамически более выгодной за счет образования особо прочной внутримолекулярной водородной связи (рис. 1).

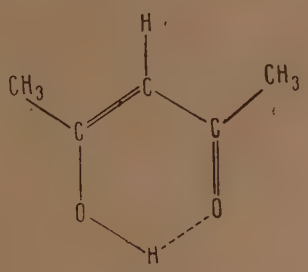


Рис. 1

Водородная связь в кето-энольных системах, в частности ацетилацетона, исследована недостаточно. Кольрауш с сотрудниками [1], исследовавший спектр комбинационного рассеяния ацетилацетона, не обнаружил частоты гидроксильной группы и доказывал наличие внутримолекулярной водородной связи, основываясь на частотах двойных связей: $C=C \rightarrow 1596$ (10) см$^{-1}$ и $C=O\cdots H$ — 1655 (2) см$^{-1}$.

Исследования спектров поглощения ацетилацетона в инфракрасной области также не привели к определенной идентификации полосы группы OH.

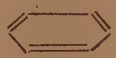
Баун [2], исследовавший подробно спектр поглощения ацетилацетона в инфракрасной области, не нашел полосы, характерной для гидроксильной группы, и пришел к заключению, что в энольном изомере не имеется настоящей гидроксильной группы или частота ее смещена в область частот связей CH, что автор считает слишком большим и поэтому невероятным.

Как известно, в случае межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи частота ОН проявляется в колебательных спектрах в виде размытой полосы, несколько смещенной в сторону низких частот по сравнению с частотой О — Н, не подверженной взаимодействию.

Интересующие нас частоты связи ОН, участвующей в образовании различных видов водородной связи, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Частоты связи О — Н, участвующей в образовании водородной связи

№ по порядку	Вид связи	Инфракрасные спектры поглощения, ν см$^{-1}$	Комбинационное рассеяние света, ν см$^{-1}$	Авторы
1	2	3	4	5
1	$RO-H\cdots O(H)-R$	3 350—3 400	—	Басвэлл и др. [3], Эррера и Молле [4]
2	$CH_3O-H\cdots O(H)-CH_3$	—	3 377	Малышев [5]
3	$RO-H\cdots O=C(R_1)(R_1)$	3 500	—	Бэджер и Бауэр [6]
4	$RO-H\cdots O=C(R_1)(OR_1)$	3 500	—	—
5	$RO-H\cdots O=C(CH_3)(CH_3)$	—	3 525	Малышев [5]
6	$RO-H\cdots N$	3 350	—	Эррера и др. [7]
7	$CH_3O-H\cdots N$ 	—	3 406	Малышев [5]
8	Изомасляная кислота	—	3 200	Батуев [8]
9	Изовалерьяновая кислота	—	3 200	Батуев [8]

Инфракрасные спектры поглощения гидроксильной группы энольной формы ацетилацетона и его производных

Нами были исследованы спектры поглощения ацетилацетона и его производных в инфракрасной области. Кривые поглощения изображены на рис. 2. В инфракрасных спектрах ацетилацетонов отчетливо наблюдаются две полосы: одна очень широкая и интенсивная, охватывающая область примерно 3350—2500 см$^{-1}$, максимум поглощения ее приблизительно приходится на 3000 см$^{-1}$; другая более узкая и интенсивная с частотой 3200—3220 см$^{-1}$, перекрываемая первой полосой.

Кроме этих двух полос, в исследованном нами интервале в спектрах ацетилацетонов имеются еще две очень слабые полосы с частотами 3400—3410 см$^{-1}$ и 3490—3510 см$^{-1}$.

Длинноволновая граница размытой полосы, которая на кривых поглощения обозначена пунктиром, определена недостаточно точно из-за сильного поглощения углекислоты воздуха в области 2300 см$^{-1}$. Повидимому, найденные нами полосы $\sim$ 3000 см$^{-1}$ и 3200 см$^{-1}$ характеризуют группу OH, энольного изомера, участвующую в образовании водородной связи.

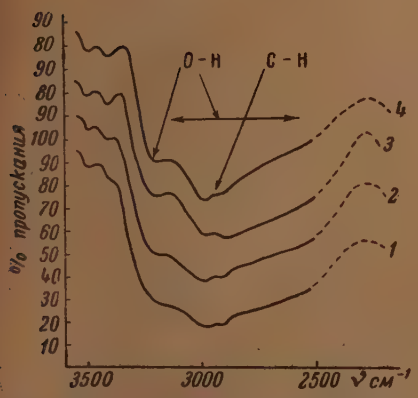


Рис. 2. *1* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, $\delta = 0{,}05$ мм; *2* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, $\delta = 0{,}05$ мм; *3* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, $\delta = 0{,}05$ мм; *4* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$ $\delta = 0{,}05$ мм

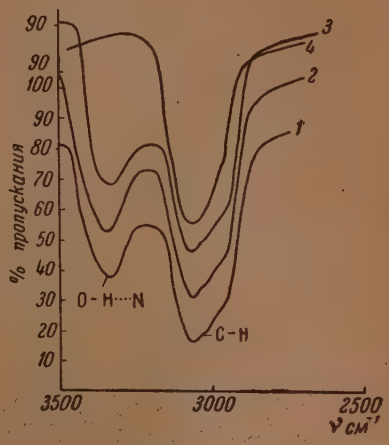


Рис. 3. *1* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ + пиридин (1 : 10), $\delta = 0{,}1$; *2* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ + пиридин (1 : 10), $\delta = 0{,}1$; *3* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 CH_3$ + пиридин (1 : 10), $\delta = 0{,}1$; *4* — пиридин, $\delta = 0{,}1$ мм

В этом нас убеждает исследование инфракрасных спектров растворов ацетилацетонов в пиридине (1 : 10). Кривые поглощения изображены на рис. 3. В растворе пиридина обе полосы, наблюдаемые в чистой жидкости, исчезают и обнаруживается полоса с положением максимума 3340—3350 см$^{-1}$, очевидно, характеризующая группу OH, образующую водородную связь с азотом пиридина, который, повидимому, разрывает водородные связи O—H···O и сам образует водородную связь O — H···N (рис. 4).

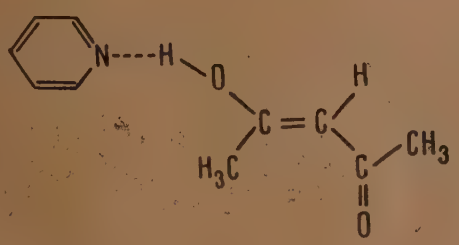


Рис. 4

Найденное значение частоты OH энольной формы ацетилацетонов в пиридине близко частотам гидроксила спиртов в пиридине (см. табл. 1). Предположение о том, что пиридин разрывает водородные связи O— H···O в кето-энольной системе и образует связь O — H···N с энольной формой, подтверждается исследованием спектра раствора ацетилацетона в пи-

ридине (1 : 10) в области двойных связей. Частота 1652 см$^{-1}$, наблюдаемая в чистой жидкости и характеризующая C = O, участвующую в образовании водородных связей C = O ··· H — O—, в спектре раствора ацетилацетона с пиридином (1 : 10) не наблюдается (рис. 5).

Для выяснения природы слабых полос с частотами 3400—3410 см$^{-1}$ и 3490—3510 см$^{-1}$ были исследованы инфракрасные спектры растворов ацетилацетона в ацетоне при концентрациях 1 : 2 и 1 : 10.

Кривые поглощения изображены на рис. 6.

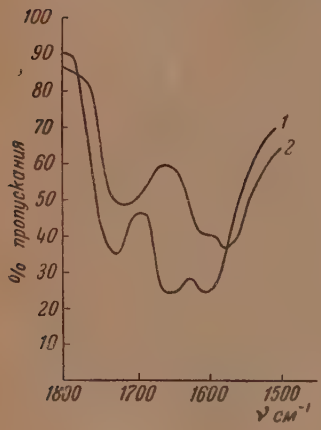


Рис. 5. *1* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$; *2* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ + пиридин (1 : 10), δ = 0,04 мм

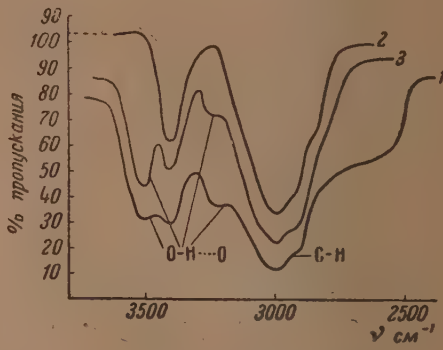


Рис. 6. *1* — $CH_3COCH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ + $+CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (1 : 2), δ = 0,1 мм; *2* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, δ = 0,05 мм; *3* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ + $+ CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (1 : 10), δ = 0,1 мм

Полоса 3400—3410 см$^{-1}$ наблюдается в чистом ацетоне и, повидимому, является обертоном частоты C=O. Поэтому слабую полосу 3400—3410 см$^{-1}$ в ацетилацетонах, повидимому, следует отнести к группе C = O.

Не исключена возможность наложения на эту полосу полосы — OH энольной формы, ассоциированной по типу спиртов, так как значение частоты 3400—3410 см$^{-1}$ совпадает с частотой гидроксильной группы — OH в спиртах. В растворе ацетилацетона в ацетоне при концентрации 1 : 2 относительная интенсивность широкой полосы падает, а интенсивность полос 3410 см$^{-1}$ и 3500 см$^{-1}$ возрастает.

При концентрации раствора 1 : 10 размытая полоса совсем исчезает, а интенсивность полосы 3500 см$^{-1}$ продолжает расти.

На основании этих опытов можно сделать однозначное отнесение полосы с частотой 3500 см$^{-1}$, наблюдавшейся в чистом ацетилацетоне и в его растворах с ацетоном (3510—3520 см$^{-1}$). Очевидно, эта частота характеризует группу OH энольной формы, образующую водородную связь с карбонильной группой кетона (рис. 7).

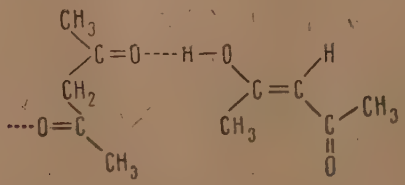


Рис. 7

Найденное значение частоты ОН энольной формы в ацетоне хорошо совпадает с частотой ОН спиртов в растворе ацетона (табл. 1).

Повидимому, ацетон при концентрации 1 : 10 разрывает почти полностью имеющиеся водородные связи в системе и образует связь с энольным изомером ацетилацетона

Полоса в области 3200 см$^{-1}$, которая наблюдается в жидкости с большой интенсивностью, сохраняется в растворах ацетона с небольшой интенсивностью и имеет значение 3220 см$^{-1}$.

На основании этих опытов мы полагаем, что частота 3200 см$^{-1}$, найденная нами у ацетилацетонов и их растворов с ацетоном, характеризует группу ОН энольной формы, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи и подверженной воздействию карбонильной группы кето-формы (рис. 8). Заметим, что частота ОН, равная 3200 см$^{-1}$, наблюдается для ассоциированной группы ОН изомасляной и изовалерьяновой кислот (см. табл. 1). Исследование инфракрасных спектров паров ацетилацетона и его растворов в CCl_4 (1 : 25) подтверждает наше заключение относительно частоты 3200 см$^{-1}$ и вместе с тем дает возможность сделать определенное заключение относительно сильно размытой полосы (2500—3350 см$^{-1}$) гидроксильной группы энольного изомера.

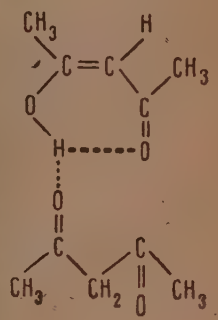


Рис. 8

В инфракрасном спектре поглощения паров ацетилацетона и его раствора в CCl_4 (1 : 25) (рис. 9) в исследованной области наблюдается сильно размытая полоса, охватывающая область 2500 — 3400 см$^{-1}$; максимум поглощения ее приходится примерно на 3000 см$^{-1}$. Обнаруженная нами полоса, очевидно, может быть лишь полосой гидроксильной группы энольной формы, образующей внутримолекулярную водородную связь, свободную от воздействия со стороны окружающих молекул (рис. 1).

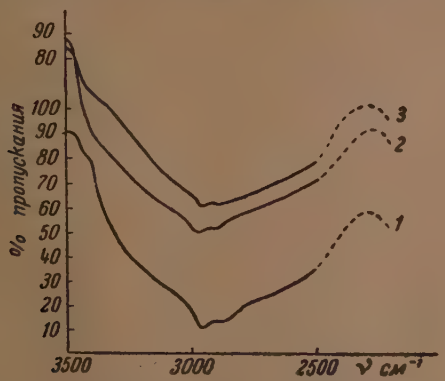


Рис. 9. *1* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, пары, $t = 125—130°$ C, $\delta = 200$ мм; *2* — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + CCl_4$ (1 : 25), $\delta = 0{,}7$ мм; *3* — $CH_3 — CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3 + CCl_4$ (1 : 25), $\delta = 0{,}5$ мм

Условия благоприятны для образования внутримолекулярной водородной связи в энольной форме ацетилацетона, так как расстояние

между атомами кислорода при плоской конфигурации (см. рис. 1) равно $\sim$ 2,55 Å. Определение молекулярного веса ацетилацетона в парах при 140° С по методу В. Мейера показывает, что молекулы ацетилацетона при этих условиях не ассоциированы.

Спектры комбинационного рассеяния гидроксильной группы энольной формы ацетилацетона и его производных

Мы исследовали также спектры комбинационного рассеяния жидкого ацетилацетона и некоторых его производных в области 2700—3600 см$^{-1}$, полученные с соответствующим фильтром от возбуждающего ультрафиолетового триплета ртути 27388, 27353 и 27293 см$^{-1}$. Спектры некоторых

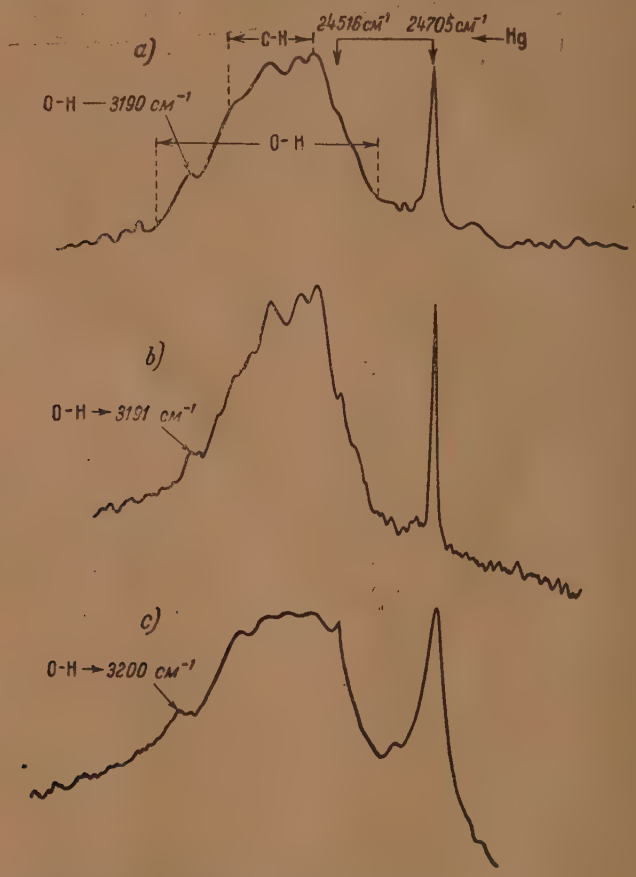


Рис. 10. Микрофотограммы спектров комбинационного рассеяния ацетилацетонов в области частот O — H и C — H, полученных от возбуждающего триплета ртути: 27388, 27353 и 27293 см$^{-1}$. *а*) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$; *b*) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$; *c*) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO\,(CH_2)_4 \cdot CH_3$

ацетилацетонов и их микрофотограммы показаны на рис. 10, *а*, 10, *в*, 10, *с*. В спектрах ацетилацетонов наблюдаются две характерные частоты: 3190—3200 см$^{-1}$ в виде узкой полоски и широкая размытая полоса, охватывающая область $\sim$ 2750—3200 см$^{-1}$; максимум ее приходится примерно на 3000 см$^{-1}$. Найденные частоты имеют небольшую интенсивность, но

Таблица 2

Частоты O — H в ацетилацетонах

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \rightleftarrows CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \quad (R \text{ — жирный радикал})$$

В таблице $A \rightarrow R = CH_3$; $A_1 \rightarrow R = C_2H_5$; $A_2 \rightarrow R = CH(CH_3)_2$; $A_3 \rightarrow R = (CH_2)_4-CH$

Ацетилацетоны	Инфракрасные спектры поглощения		Комбинационное рассеяние света	
	ν см⁻¹	характеристика	ν см⁻¹	характеристика
1	2	3	4	5
A	3 500	Очень слабая	—	—
	(3 410)	» »	—	—
	3 200	Интенсивная	3 190	Слабо интенсивная
	~ 3 000	Интенсивная, очень широкая полоса, лежащая в интервале 3 350 — 2 500 см⁻¹	~ 3 000	Более интенсивная, очень широкая полоса, лежащая в интервале 3200—2 750 см⁻¹
A + CCl_4 (1 : 25)	~ 3 000	Интенсивная, широкая полоса, лежащая в интервале 3 400—2 500см⁻¹	—	
A в парах при $t = 125—130°$ C	~ 3 000	Интенсивная, широкая полоса, лежащая в интервале 3 400—2 500⁻¹	—	—
A + ацетон (1 : 2)	3 520	Интенсивная	—	В области 3 500 см⁻¹ заметный фон
	3 220	Слабоинтенсивная	3 192	Средней интенсивности
	—	Широкая полоса, имеет слабую интенсивность	—	—
A + ацетон (1 : 10)	3 510	Интенсивная	—	—
	3 220	Слабая	—	—
A + пиридин (1 : 10)	3 340	Интенсивная	—	3330 см⁻¹
Ацетон	3 410	—	—	—
A_1	3 490	Очень слабая	—	—
	(3 410)	» »	—	—
	3 200	Интенсивная	3 191	Сравнительно интенсивная, узкая
	~ 3 000	Широкая, интенсивная полоса 3 350—2 500 см⁻¹	~ 3 000	Более слабая, широкая полоса, лежащая в интервале 3 200—2 750 см⁻¹

Таблица 2 (продолжение)

Ацетилацетоны	Инфракрасные спектры поглощения		Комбинационное рассеяние света	
	ν см⁻¹	характеристика	ν см⁻¹	характеристика
1	2	3	4	5
A_2	3 500	Очень слабая	—	—
	(3 410)	» »	—	—
	3 200	Интенсивная	3 194	Относительно интенсивная, узкая
	~3 000	Интенсивная, широкая полоса, лежащая в интервале 3 350—2 500 см⁻¹	~3 000	Менее интенсивная, широкая полоса, охватывающая интервал 3 200—2 750 см⁻¹
A_2 + пиридин (1 : 10)	3 350	Интенсивная	—	—
A_3	3 490	Очень слабая	—	—
	(3 410)	» »	—	Сравнительно интенсивная, узкая
	3 200	Интенсивная	3 200	
	~3 000	Широкая, интенсивная полоса, лежащая в интервале 3 350—2 500 см⁻¹	~3 000	Менее интенсивная, широкая полоса, охватывающая область 3 200—2 750 см⁻¹
A_3 + пиридин (1 : 10)	3 340	Интенсивная	—	—

тем не менее они достаточно отчетливо просматриваются на негативе. Соотношение интенсивностей частот изменяется при переходе от ацетилацетона к его производным, причем с увеличением числа групп CH_2 и CH_3 в молекуле интенсивность частоты 3190—3200 см⁻¹ растет, а интенсивность широкой полосы падает. Обнаруженные нами полосы, очевидно, могут принадлежать лишь к группам OH, образующим водородную связь, так как частоты CH-связей не могут лежать в области 3200 см⁻¹ и не имеют такой типичной для водородной связи O — H···O размытости. Сопоставление частот, измеренных двумя методами, показывает, что полоса 3200—3220 см⁻¹, найденная в спектрах поглощения ацетилацетонов в инфракрасной области с большой интенсивностью, наблюдается также с небольшой интенсивностью в спектрах комбинационного рассеяния. Сильно размытая полоса 2750—3200 см⁻¹, наблюдаемая в спектре комбинационного рассеяния с небольшой интенсивностью, в инфракрасном спектре представлена в виде интенсивной, широко размытой полосы. Соотношение интенсивностей указанных частот в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения, а также сопоставление их относительных интенсивностей, вычисленных по отношению к интенсивностям связей CH разными методами, убеждают нас в том, что найденные частоты принадлежат к группе OH энольного изомера.

Полная сводка частот OH энольной формы ацетилацетонов дана в табл. 2.

Различные виды водородной связи в кето-энольной системе и их проявление в колебательном спектре

На основании полученных значений частот OH энольного изомера можно предполагать, что в кето-энольной системе в жидком состоянии возможно образование разных видов водородных связей:

1) Внутримолекулярной водородной связи, свободной от внешнего влияния (рис. 1).

В этом случае, вероятно, осуществляется наименьшее расстояние между атомами кислорода, равное не более 2,55 Å. Такого типа водородная связь проявляется в колебательном спектре в виде сильно размытой полосы с частотой ~ 3000 см$^{-1}$.

2) Внутримолекулярной водородной связи, подверженной внешнему взаимодействию (рис. 8).

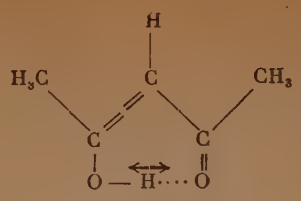
Расстояние между кислородом и водородом в связи O···H в этом случае, вероятно, больше, чем в связи, не подверженной внешнему влиянию (случай 1-й).

Частота группы OH в рассматриваемой системе проявляется в колебательном спектре в виде узкой полоски с частотой 3190—3200 см$^{-1}$. Указанные два типа водородных связей в жидкости, повидимому, представлены в преобладающем количестве. Кроме этих двух видов связей, в жидкости образуются в небольшом количестве также межмолекулярные водородные связи по типу спирт + спирт и спирт + кетон.

В этих случаях расстояние между атомами кислорода, повидимому, равно $\sim 2{,}7$ Å. Найденные частоты OH для этих случаев достаточно близки к соответствующим значениям частот гидроксильной группы спиртов (см. табл. 1). Различные формы ассоциации в кето-энольной системе находятся между собой в термодинамическом равновесии. Их соотношение в кето-энольных системах зависит от относительных количеств таутомерных форм, а также от природы растворителя и агрегатного состояни системы.

Сиджвик [9] и, следуя ему, Кольрауш и др. полагали, что в таутомерной системе в жидком состоянии энольная форма ацетилацетона образует исключительно внутримолекулярную водородную связь и распространяли это положение на другие кето-энольные системы (ацетоуксусный эфир и др.); но при этом не учитывается образование межмолекулярных водородных связей, энергии которых сравнительно мало отличаются от энергии образования внутримолекулярной водородной связи. Малость различий в энергиях этих связей приводит к тому, что в кето-энольной системе в жидком состоянии возможно образование различных типов водородных связей.

Эти различия имеют, однако, существенное значение. В действительности небольшому изменению свободной энергии ($\sim 1{,}4$ ккал) соответствует значительное изменение константы равновесия ($\sim$ в 10 раз). Предположение о том, что водородные связи в кето-энольной системе имеют различные энергии, подтверждается тем фактом, что частоты группы OH в различных комплексах неодинаковы. С точки зрения предположения об образовании различных типов водородных связей в кето-энольных системах и изменения их соотношения в зависимости от природы растворителя и агрегатного состояния может быть обобщен многочисленный экспериментальный материал, накопленный в этой области (например, зависимость констант равновесия и скорости превращения от природы растворителя и агрегатного состояния и др.). Внутримолекулярная водородная связь энольной формы ацетилацетона в колебательных спектрах проявляется в виде сильно размытой полосы. Можно предполагать, что в этом случае размытие линий OH в широкую полосу связано с движением атома водорода в двух потенциальных ямах.



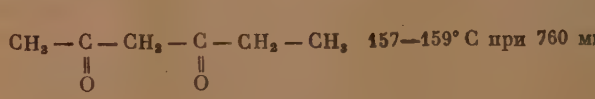
Потенциальный барьер, который преодолевает атом водорода классически при переходе из одной ямы в другую, должен быть снижен благодаря близости и равноценности потенциальных ям. Так как частоты C = C, C = O и OH групп наблюдаются на опыте, то следовательно, оказывается возможным оптически обнаружить атом водорода локализованным у одного из атомов кислорода. Другими словами, в энольной форме ацетилацетона совершается с большой скоростью таутомерный процесс, который не может быть обнаружен химическими методами. Если бы атом H в энольном изомере ацетилацетона в том случае, когда в нем осуществляется внутримолекулярная водородная связь, свободная от внешнего влияния, двигался от одного атома кислорода к другому, то это не могло бы не отразиться на характере оптического проявления такого рода внутримолекулярной водородной связи. Движение атома — H из одной потенциальной ямы в другую связано с перераспределением связей в молекуле, что, возможно, способствует рассеянию поглощенной энергии связью OH внутри молекулы. Благодаря этому длительность пребывания системы в возбужденном состоянии резко уменьшается, что и приводит в согласие с соотношением неопределенности к размытию линии в полосу [10].

Движение атома водорода в двух потенциальных ямах возможно лишь у молекул энольной формы ацетилацетона, свободных от внешнего влияния. Выше указывалось, что внутримолекулярная водородная связь, подверженная внешнему влиянию (рис. 8), проявляется в колебательном спектре в виде узкой полосы (3200 $см^{-1}$).

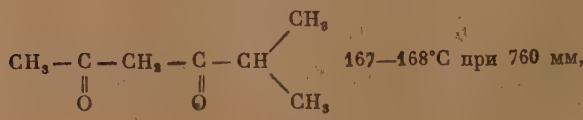
В рассматриваемом случае движение атома водорода в двух потенциальных ямах, повидимому, не осуществляется из-за тормозящего действия внешнего атома кислорода; здесь таутомерный процесс совершается не внутри одной молекулы, а между двумя молекулами с обычной скоростью.

Экспериментальная часть

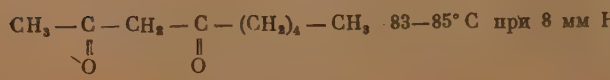
а) Вещества. Ацетилацетон (Кальбаум) подвергался сушке и дестиллировался при 760 мм давления, имел $t_к = 137°$ C. Другие ацетилацетоны были получены по методу Кляйзена. Очищались через соответствующие медные соли с последующей дестилляцией и имели температуру кипения:



157—159° C при 760 мм,



167—168°C при 760 мм,



83—85° C при 8 мм Hg.

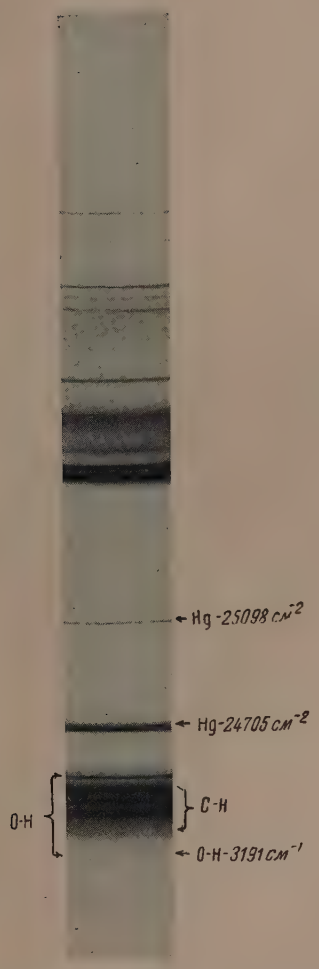


Рис. 11. Спектр комбинационного рассеяния ацетилацетона (область частот O — H и C — H), полученный от возбуждающего триплета ртути: 27388, 27353 и 27293 см$^{-1}$

б) Спектры комбинационного рассеяния света в области частот CH, OH получены на трехпризменном спектрографе Цейсса при использовании средней камеры ($f = 27$ см) с применением специального фильтра. В качестве возбуждающих линий был использован ультрафиолетовый триплет ртути: 27388, 27353, 27293 см$^{-1}$. Спектры ацетилацетона в области двойных связей (C = C, C = O) были изучены на трехпризменном спектрографе «Штейнхель».

в) Спектры поглощения в инфракрасной области 2000—4000 см$^{-1}$ жидкостей и растворов были получены на регистрирующем (с фотозаписью) инфракрасном спектрометре Цейсса с призмой из LiF. Источник инфракрасной радиации — штифт Нернста. Спектр паров ацетилацетона изучен на двухпризменном монохроматоре Лейца с призмами из флюорита. В качестве кюветы применялась стеклянная колба с очень тонкой стенкой (~ 0,07—0,09 мм) с электрообогревом (рис. 11).

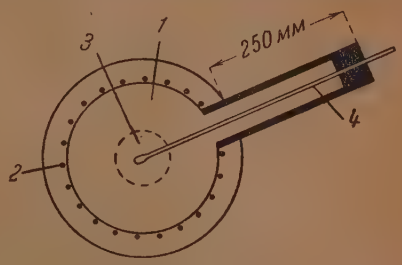


Рис. 12. *1* — Колба $d = 200$ мм, толщина стенки $\delta = 0{,}07 - 0{,}09$ мм; *2* — камера с электрообогревом; *3* — окошко для прохождения инфракрасной радиации; *4* — термометр

Количество вещества, вносимое в колбу, было недостаточно для полного насыщения парами данного объема при температуре опыта. Температура в колбе была несколько ниже температуры стенки. При этих условиях запотевания стенки не наблюдалось. Спектр в области 1500—1800 см$^{-1}$ был изучен также на монохроматоре Лейца с той же оптикой.

Выражаю глубокую благодарность Я. К. Сыркину за ряд ценных советов, а также благодарю Н. М. Гопштейна и П. П. Шорыгина за советы и помощь, оказанную при выполнении этой работы.

Выводы

Исследованы колебательные спектры гидроксильной группы энольной формы ацетилацетона и некоторых его производных. В этих соединениях найдено аномально сильное размытие полосы OH в случае, когда она образует внутримолекулярную водородную связь, свободную от внешнего влияния.

Это размытие может быть связано с наличием двух потенциальных ям для атома водорода в энольном таутомере ацетилацетона.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
24.VI.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Kohlrausch u. Pongratz, Ber. dtsch. chem. Ges., 67, 1405, 1934; Kohlrausch, Ramanspektren, 277, 1943.
2. Bawn, J. C. S., 1189, 1932.
3. Buswell и др., J. Chem. Phys., 5, 502, 1937.
4. Errera et Mollet, C. R. 204, 259, 1937.
5. В. И. Малышев, ДАН, 24, 675, 1939.
6. Badger a. Bauer, J. Chem. Phys., 5, 839, 1937.
7. Errera и др., Physica, 5, 115, 1938.
8. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, сер. физич., 11, 4, 1947.
9. Sidgwick, C., 11, 178, 1925.
10. Степанов. Б. И., ЖФХ., XX, 907, 1946.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев

1. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА

Реакции каталитической полимеризации ненасыщенных соединений под влиянием галогенидов металлов $AlCl_3$, BF_3, $TiCl_4$, $SnCl_4$ и др. протекают, повидимому, по особому, весьма своеобразному механизму, существенно отличному от механизма полимеризации, инициируемой светом и органическими перекисями, где активными центрами являются соединения типа свободных радикалов.

Огромные скорости протекания реакций каталитической полимеризации, наблюдаемые для ряда ненасыщенных соединений при весьма низких температурах ($\sim$ —100, —120° С), указывают на сравнительно низкую энергию активации этого процесса. Присутствие галогенидов металлов должно способствовать возбуждению электронов двойной связи на синглетный уровень, связанному с ее поляризацией: это делает весьма вероятным предложенный Гунтером и Иохе [1] механизм реакций полимеризации ненасыщенных соединений, по которому начальный активный центр представляет собой соединение ионного характера $\overline{M}G_n \cdot CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{\overset{+}{C}}H$ (M — металл, G — галоид, n — число атомов галоида), а распространение цепи осуществляется по так называемому карбониевому механизму — растущий активный центр содержит на конце не радикал, а 3-валентный положительный углерод

$$\overline{M}G_n \cdot CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{CH} - \cdots\cdots\cdots - CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{\overset{+}{C}H}.$$

Изучение механизма этих реакций представляет значительные трудности вследствие большой чувствительности исследуемых систем к следам различных примесей.

В связи с трудностью получения воспроизводимых результатов при исследовании каталитических процессов число опубликованных работ в этой области весьма невелико.

Кинетика каталитической полимеризации исследовалась Вильямсом [2]. Изучалась полимеризация стирола в присутствии $SnCl_4$ в растворителе — четыреххлористом углероде. Протекание реакции контролировалось путем периодического отбора проб из реакционного сосуда.

Автор указывает на значительную трудность получения воспроизводимых результатов. Во всех опытах наблюдались начальные периоды ингибирования (которые автор объясняет наличием примесей HCl в катализаторе), сопровождавшиеся протеканием реакции с начальным индукционным периодом. Было установлено, что скорость полимеризации стирола в присутствии $SnCl_4$ описывается уравнением

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = kca(a-x)^3, \qquad (1)$$

где a и c — начальные концентрации мономера и катализатора, $a - x$ — концентрация стирола в момент t. Было найдено, что средняя длина реакционной цепи пропорциональна $\sqrt{a}$ и не зависит от c.

При исследовании влияния HCl на этот процесс было установлено, что HCl является временным ингибитором этой реакции.

В настоящей работе изучалась кинетика полимеризации стирола в присутствии $SnCl_4$ в растворителе хлористом этиле, молекулы которого, в отличие от бездипольного CCl_4, обладают заметным дипольным моментом 2,03 D.

Результаты исследования

1. Кинетика полимеризации. Каталитическая полимеризация стирола исследовалась при 20° С дилатометрическим методом. Была получена вполне удовлетворительная воспроизводимость результатов.

Концентрация стирола варьировалась от 0,5 до 2,5 моль/л, концентрация катализатора — от 0,006 до 0,06 моль/л. Было найдено, что в хлористом этиле эта реакция протекает без индукционного периода. Начальные периоды ингибирования при проведении реакции также не наблюдались.

На рис. 1 приведены кривые, характеризующие протекание процесса при различных концентрациях стирола и катализатора.

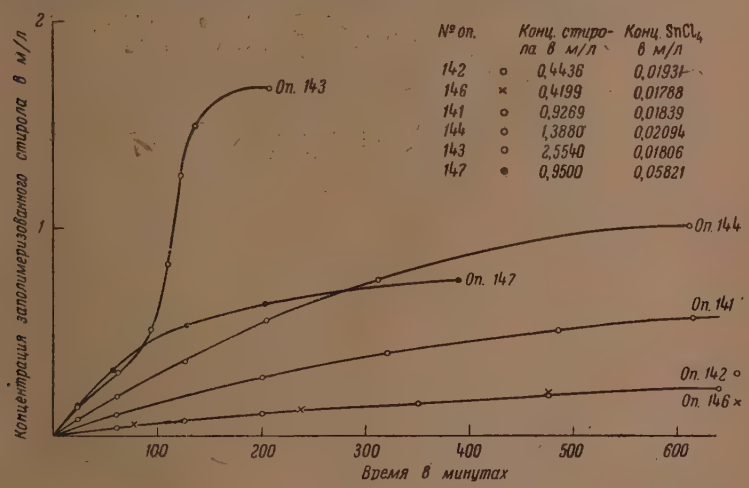


Рис. 1

При исследовании скорости полимеризации в области высоких концентраций стирола ~ 2 моль/л и выше, особенно в присутствии низких концентраций катализатора (0,003—0,02 моль/л), наблюдалось возрастание скорости реакции во времени (рис. 1).

Изучалась зависимость скорости реакции от температуры. Полимеризация проводилась при 0, 10, 20 и 30° С. Температурный коэффициент этой реакции сравнительно невелик $\cong$ 1,37.

2. Вискозиметрические данные. Изучалась вязкость растворов полимеров, отвечающих одинаковой глубине полимеризации при 20° С. Со-

ответствующие данные, характеризующие зависимость $\eta = \lim_{c \to 0} \frac{n_{sp}}{c}$ от концентрации катализатора и мономера, приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1

Зависимость η от начальной концентрации стирола и $SnCl_4$

№ опыта	Нач. концентр. $SnCl_4$ в моль/л	Нач. концентр. стирола в моль/л	η	Молекулярный вес *	Растворитель	% полимеризации
108	0,0196	0,6699	1,698	8,582	Хлористый этил	87,86
109	0,0080	0,6161	1,770	9,697	» »	73,68
124	0,01969	0,9254	2,000	12,370	» »	86,72
104	0,0199	0,9803	2,25	17,500	» »	73,35
141	0,01912	0,9269	2,12	13,910	» »	61
103	0,0080	1,275	2,42	18,130	» »	80
112	0,0253	1,442	2,61	21,090	» »	91,8
114	0,00237	2,305	3,500	36,460	» »	65,44
116	0,0221	2,478	3,577	37,000	» »	85,84
—	0,0507	1,730	0,757	—	CCl_4**	—

* Для двух образцов полимеров (оп. № 104 и 116) молекулярные веса были определены в лаборатории ВНИИСКа СССР им. акад. Лебедева ст. научн. сотрудником И. Я. Поддубным. Точность определения $\pm$ 20%.

** В последней строчке приведены данные Вильямса, полученные при полимеризации стирола с $SnCl_4$ в растворителе CCl_4 при 25° С.

Как видно из рис. 2 и табл. 1, η не зависит от концентрации катализатора и $\sim$ пропорциональна корню квадратному из начальной концентрации мономера ($\sqrt{a}$). Значения η мало меняются (слегка падают) с возрастанием глубины полимеризации.

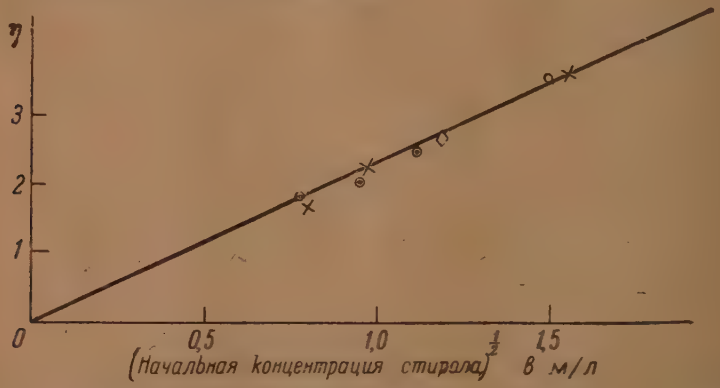


Рис. 2. ⊙ отвечают концентрации катализатора 0,02 моль/л; × отвечают концентрации катализатора 0,008 моль/л; ◇ отвечают концентрации катализатора 0,025; ○ отвечают концентрации катализатора 0,0024

Как видно из табл. 1, значения η, а следовательно, и молекулярные веса полимеров, полученных при полимеризации стирола в хлористом этиле, выше соответствующих значений для полимеров, полученных при полимеризации стирола в CCl_4.

Исследовалась зависимость η от температуры получения полимеров. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость η от температуры полимеризации

№ опыта	Нач. концентр. стирола в моль/л	Нач. концентр. $SnCl_4$ в моль/л	Температура полимеризации	η
135	0,9299	0,02148	0° С	2,725
137	1,011	0,2124	10°	2,433
124	0,9254	0,0197	20°	2,00
134	0,9136	0,0202	30°	1,8

Как видно из приведенных данных, величина η падает с возрастанием температуры полимеризации.

3. Влияние добавок. Изучалось влияние добавок H_2O, HCl на реакцию каталитической полимеризации стирола. При введении добавок H_2O и HCl в раствор стирола и $SnCl_4$ в хлористом этиле наблюдалось значительное возрастание скорости реакции полимеризации.

Исследовалось влияние различного количества HCl — 0,006, 0,02, 0,03, 0,04 и 0,052 моль/л. Опыты проводились при концентрации стирола 1 моль/л и концентрации катализатора 0,02 моль/л. Было найдено, что хлористый водород в присутствии $SnCl_4$ вызывает возрастание скорости полимеризации лишь в области концентраций HCl, не превышающих стехиометрического соотношения этих компонентов (рис. 3). Дальнейшее

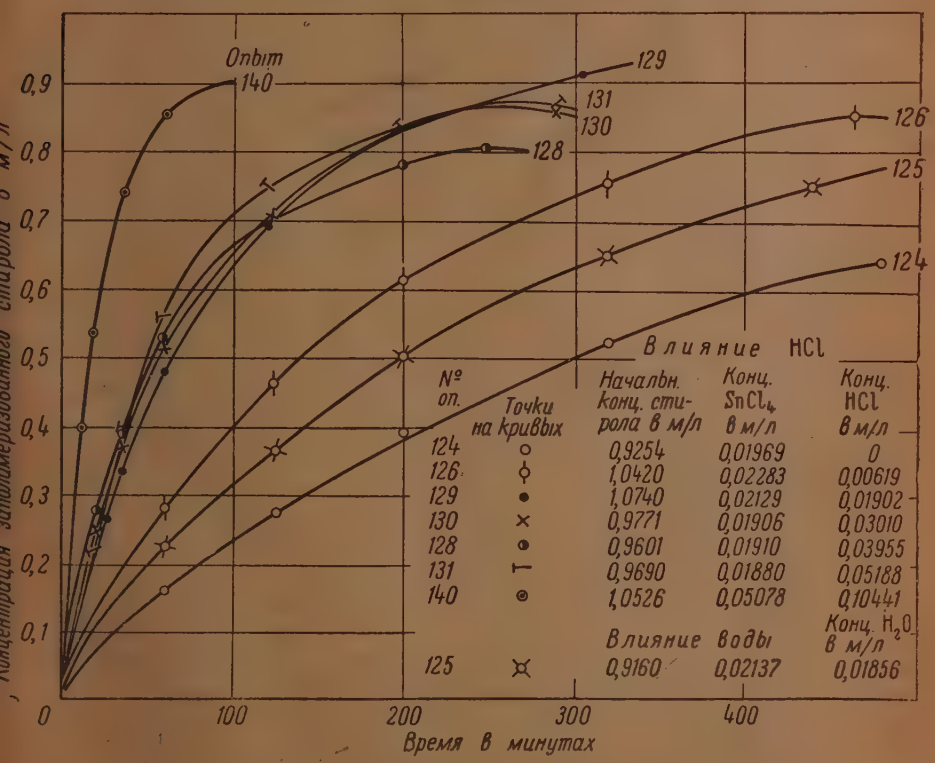


Рис. 3

повышение концентрации HCl не вызывает существенного возрастания скорости.

Исследовалась также зависимость скорости полимеризации от концентрации катализатора в присутствии эквивалентного ему количества HCl. Было установлено, что и в этих условиях скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации катализатора.

Были проведены исследования вязкости растворов полимеров, полученных в присутствии добавок H_2O и HCl. Соответствующие данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Изменение η под влиянием добавок HCl

№ опыта	Нач. концентр. $SnCl_4$ в моль/л	Концентр. HCl в моль/л	Нач. концентр. стирола в моль/л	η	% полимеризации
124	0,01969	0	0,9254	2,000	73,35
126	0,0228	0,0062	1,042	1,667	81,69
129	0,0213	0,0190	1,074	1 296	88,28
130	0,0191	0,0301	0,9771	1,274	87,87
128	0,0191	0,0395	0,9601	1,33	83,83
140	0,0508	0,0441	1,0529	1,15	85,55
	Нач. концентр. $SnCl_4$ в моль/л	H_2O в моль/л	Нач. концентр. стирола в моль/л	η	% полимеризации
125	0,0214	0,0185	0,916	1,522	84

Как видно из табл. 3, вязкость полимеров при полимеризации стирола в присутствии добавок HCl понижена. Снижение η симбатно возрастанию количества HCl в области концентраций HCl, не превышающих стехиометрического соотношения компонентов — HCl к $SnCl_4$. Дальнейшее повышение концентрации HCl не оказывает влияния на значения η (см. табл. 3).

В присутствии добавок HCl в области высоких концентраций стирола не наблюдалось возрастания скорости полимеризации при протекании процесса.

Обсуждение результатов

При исследовании кинетики полимеризации было установлено, что скорость полимеризации стирола в присутствии $SnCl_4$ прямо пропорциональна концентрации катализатора. Такая зависимость указывает на отсутствие рекомбинационного механизма обрыва цепей, что было подтверждено результатами вискозиметрических исследований.

При мономолекулярном механизме обрыва цепей, путем взаимодействия ее концов [см. реакцию (4)], скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора (см. уравнение (19)), а средняя степень полимеризации

$$P = \frac{\text{скорости роста цепи}}{\text{скорости обрыва цепи}} = \frac{k_2 n A}{k_3 n} = \frac{k_2}{k_3} A, \qquad (2a)$$

где k_2 — константа скорости роста цепи,
k_3 — константа скорости обрыва цепи,
n — концентрация активных центров,
A — концентрация мономера.

Таким образом, в этом случае величина P не зависит от концентрации катализатора и пропорциональна концентрации мономера.

Из соотношения $\eta = k' P^a$ (2b) и уравнения (2a) следует, что

$$\eta = k' \left(\frac{k_2}{k_3}\right)^a A^a. \quad (2c).$$

Таким образом, из экспериментально найденной нами пропорциональной зависимости между η и $A^{1/2}$ следует, что $a = {}^1/_2$.

С помощью определенных осмометрическим методом значений молекулярных весов (см. табл. 1) был рассчитан коэффициент k' (уравнение 2b), а также молекулярные веса других образцов полимеров.

Как видно из табл. 1, молекулярные веса полимеров (в соответствии с уравнением (2a)) пропорциональны концентрации мономера и не зависят от концентрации катализатора, что подтверждает пропорциональную зависимость между скоростью реакции и концентрацией катализатора, найденную при исследовании кинетики процесса.

Весьма вероятно, что в данном случае инициирование, развитие и обрыв реакционных цепей описываются следующими реакциями

инициирование:

$$SnCl_4 + 2CH_2 = \underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH} \rightarrow \overset{-}{SnCl_4}CH_2 - \underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH} - CH_2 - \overset{+}{\underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH}} \quad (2)$$

развитие цепи:

$$\overset{-}{SnCl_4}\cdot CH_2 - \underset{\substack{|\\ C_6H_6}}{CH} - CH_2 - \overset{+}{\underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH}} + CH_2 = \underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH} \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{-}{SnCl_4}CH_2 - \underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH} - CH_2 - \underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH} - CH_2 - \overset{+}{\underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH}} \quad (3)$$

обрыв цепи:

$$\overset{-}{SnCl_4}CH_2 - \underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH} - \cdots\cdots\cdots - CH_2 - \overset{+}{\underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH}} \rightarrow$$

$$SnCl_4 + CH_3 - \underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH} - \cdots\cdots\cdots - CH = \underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH} \quad (4)$$

Согласно приведенным реакциям процесс каталитической полимеризации стирола в присутствии $SnCl_4$ можно представить протекающим по следующей схеме.

Схема 1

$A + B \underset{k_4}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AB$ — образование комплекса;

$AB + A \xrightarrow[k_5]{} ABA'$ — образование начального активного центра;

$ABA' + A \xrightarrow[k_2]{} A_3B'$ — рост цепи;

$AnB' \xrightarrow[k_3]{} An + B$ — обрыв цепи, где A и B — соответственно наличные концентрации стирола и катализатора.

Как видно из схемы 1, скорость образования начальных активных центров пропорциональна концентрации комплекса AB. В стационарном состоянии концентрация комплекса $[AB]$ определяется уравнением:

$$[AB] = \frac{k_1 [A][B]}{k_4 + k_5 [A]}. \quad (5)$$

При этом скорость образования начальных активных центров выражается следующим уравнением:

$$W_0 = \frac{k_1 k_5 [A]^2 [B]}{k_4 + k_5 [A]}. \tag{6}$$

При стационарном режиме

$$\frac{dn}{dt} = 0 \tag{7}$$

(n — общая концентрация активных центров) и, следовательно,

$$W_0 - k_3 n = 0, \tag{8}$$

откуда

$$k_3 n = \frac{k_5 k_1 [A]^2 [B]}{k_4 + k_5 [A]}. \tag{9}$$

Согласно приведенным выше ракциям при каталитической полимеризации катализатор остается связанным с растущей полимеризационной цепью вплоть до ее дезактивации. Вследствие этого концентрация не связанного катализатора в каждый данный момент равна

$$[B] = [B_0 - n], \tag{10}$$

где B_0 — начальная концентрация катализатора; подставляя (10) в уравнение (9) получаем:

$$k_3 n = \frac{k_5 k_1 [A]^2 [B_0 - n]}{k_4 + k_5 [A]}, \tag{11}$$

откуда

$$n = \frac{k_5 k_1 [A]^2 [B_0]}{k_3 k_4 + k_3 k_5 [A] + k_5 k_1 [A]^2}; \tag{12}$$

скорость полимеризации

$$W_p = \frac{k_5 k_1 k_2 [A]^3 [B_0]}{k_3 k_4 + k_3 k_5 [A] + k_5 k_1 [A]^2}. \tag{13}$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$k_5 k_1 k_2 = k_3 k_4 K_{III} + k_3 k_5 K_{II} + k_5 k_1 K_I, \tag{14}$$

где

$$K_{III} = \frac{1}{2[B_0]t}\left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A_0]^2}\right), \quad K_{II} = \frac{1}{[B_0]t}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]}\right), \quad K_I = \frac{1}{[B_0]t} \ln \frac{[A_0]}{[A]},$$

т. е. K_I, K_{II}, K_{III} представляют собой величины, которые были бы соответствующими константами, если бы наш процесс описывался уравнениями первого, второго или третьего порядка относительно концентрации мономера.

На основании наших экспериментальных исследований по взаимодействию ненасыщенных молекул низкомолекулярных полимеров с $AlCl_3$, BF_3, а также из литературных данных, нам представляется весьма вероятным, что скорость образования активного комплекса AB весьма велика и равновесие практически настолько сдвинута в сторону образования комплекса, что $[AB] \cong [B]$ — концентрации катализатора.

Основной, наиболее медленной стадией в процессе образования начальных активных центров является взаимодействие этого комплекса

с ненасыщенной молекулой стирола с образованием соединения

$$\overset{-}{SnCl_4}CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-\overset{+}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}}.$$

Тогда схема 1 переходит в упрощенную схему 2.

Схема 2

$[AB] = [B]$

$A + AB \xrightarrow{k_5} ABA'$ — образование начального активного центра.

$ABA' + A \xrightarrow[k_2]{} A_3B'$ — рост цепи.

$AnB' \xrightarrow[k_3]{} An + B$ — обрыв цепи

Согласно схеме 2:

$$W_0 = k_5[A][B]. \tag{15}$$

Подставляя (10) в (15), получаем

$$W_0 = k_5[A][B_0 - n]. \tag{16}$$

В стационарном состоянии $W_0 = k_3 n$

$$k_5[A][B_0 - n] = k_3 n, \tag{17}$$

откуда

$$n = \frac{k_5[A][B_0]}{k_3 + k_5[A]}. \tag{18}$$

$$W_p = \frac{k_2 k_5[A]^2[B]}{k_3 + k_5[A]}. \tag{19}$$

Интегрируя уравнение (19), получаем

$$k_2 k_5 = k_3 K_{II} - k_5 K_I \quad \text{(значение } K_I \text{ и } K_{II} \text{ см. уравнение (14))} \tag{20}$$

$$k_2 = \frac{k_3}{k_5} K_{II} - K_I. \tag{20a}$$

Как видно из приведенных ниже табл. 4. 5. 6. 7. 8 и 9. кинетические данные вполне удовлетворительно описываются уравнением (20а). Коэффициент $\frac{k_3}{k_5}$ был определен из опытных данных, он равен $\sim 0{,}5$.

Таблица 4 (оп. 142)

Начальная концентрация стирола — 0,4436 моль/л; начальная концентрация $SnCl_4$ — 0,0193 моль/л

t в мин.	x в моль/л *	K_I	K_{II}	K_{III}	$K_I + 0{,}5\,K_{II}$
64	0,0445	0,085	0,201	0,475	0,185
125	0,0722	0,073	0,181	0,449	0,163
200	0,1100	0,0736	0,1919	0,503	0,169
256	0,1376	0,0648	0,1844	0,511	0,157
475	0,1942	0,0627	0,1912	0,598	0,158
740	0,2292	0,0588	0,1951	0,761	0,153
1 100	0,2526	0,0507	0,2057	0,913	0,154

* t — время в минутах, x — количество заполимеризовавшегося мономера.

Таблица 5 (оп. 141)

Начальная концентрация стирола—0,9269 моль/л; начальная концентрация $SnCl_4$ — 0,01839 моль/л

t в мин.	x в моль/л	K_I	K_{II}	K_{III}	$K_I + 0,5\ K_{II}$
61	0,1031	0,101	0,116	0,1324	0,159
120	0,1829	0,0957	0,1156	0,1406	0,153
200	0,2824	0,0950	0,1236	0,1626	0,157
320	0,4018	0,0928	0,1350	0,201	0,159
485	0,5113	0,0864	0,1432	0,2495	0,157
615	0,5711	0,0814	0,147	0,2879	0,154

Таблица 6 (оп. 144)

Начальная концентрация стирола — 1,388 моль/л; начальная концентрация $SnCl_4$ — 0,92094 моль/л

t в мин.	x в моль/л	K_I	K_{II}	K_{III}	$K_I + 0,5\ K_{II}$
24	0,083	0,1258	0,092	0,067	0,171
61	0,191	0,116	0,090	0,070	0,161
125	0,363	0,1150	0,096	0,080	0,163
203	0,563	0,122	0,116	0,115	0,180
311	0,7558	0,1228	0,1323	0,1521	0,189
611	1,0169	0,1031	0,1533	0,2636	0,179

Таблица 7 (оп. 143)

Начальная концентрация стирола 2,554 моль/л; начальная концентрация $SnCl_4$ — 0,01806 моль/л

t в мин.	x в моль/л	K_I	K_{II}	K_{III}	$K_I + 0,5\ K_{II}$
23,5	0,136	0,1289	0,052	0,0209	0,155
62	0,302	0,1123	0,0468	0,0195	0,135

Таблица 8 (оп. 146) *

Начальная концентрация стирола — 0,4199 моль/л; начальная концентрация $SnCl_4$ — 0,01788 моль/л

t в мин.	x — в моль/л	K_I	K_{II}	K_{III}	$K_I + 0,5\ K_{II}$
77,5	0,0547	0,0921	0,234	0,594	0,2097
237	0,1284	0,0788	0,227	0,659	0,1923
477,5	0,2050	0,0717	0,2434	0,855	0,1934

* Опыты 146 и 147 проводились с образцом стирола, не стабилизовавшимся гидрохиноном и хранившимся после очистки твердой щелочью и плавленым поташем в эвакуированном сосуде при охлаждении.

Таблица 9 (оп. 147)

Начальная концентрация стирола — 0,950 моль/л; начальная концентрация $SnCl_4$ — 0,05821 моль/л

t в мин.	x — в моль/л	K_I	K_{II}	K_{III}	$K_I + 0,5\ K_{II}$
22,5	0,142	0,1236	0,142	0,167	0,1946
57,5	0,315	0,1204	0,1562	0,2053	0,1985
78	0,396	0,118	0,1593	0,2360	0,1977
127,5	0,535	0,1114	0,1827	0,3160	0,2027
202,5	0,642	0,0954	0,1856	0,3989	0,1882
388,5	0,754	0,0696	0,1793	0,552	0,1592

Из уравнений (20а) и (2с) были рассчитаны константы скоростей всех элементарных актов. Из уравнения (2с) следует, что для $a = {}^1/_2$ и $k' = 0,1833\ \frac{k_2}{k_3} = 152,9$; используя это соотношение и данные уравнения (20а) $\frac{k_2}{k_5} = 0,5$ моль/л и $k_2 = 0,16\ \left(\frac{моль}{л}\right)^{-1}$ мин$^{-1}$, получаем: I константа скорости образования начальных активных центров $k_5 = 2,092 \cdot 10^{-3}\ \left(\frac{моль}{л}\right)^{-1}$ мин$^{-1}$, II константа скорости роста цепи $k_2 = 0,16\ \left(\frac{моль}{л}\right)^{-1}$ мин$^{-1}$, III константа скорости обрыва цепи $k_3 = 1,046 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$.

Как видно из приведенных таблиц, значения K_{II} и K_{III}, т. е. значения констант, рассчитанных по уравнениям II и III порядка относительно концентрации мономера, антибатны исходным концентрациям стирола; применение уравнения (20а) устраняет эту антибатность.

Таким образом, кинетические данные подтверждают предположенный механизм полимеризации [см. реакции (2), (3), (4)].

Представлялось интересным выяснить причину возрастания скорости при протекании процесса полимеризации в области высоких концентраций стирола. Наблюдаемый эффект является специфичным для каталитической полимеризации, ибо при проведении реакции в присутствии перекиси бензоила в той же области концентрации стирола (~2 моль/л и выше) ускорение реакции не имеет места.

Специфичной особенностью каталитической полимеризации является то обстоятельство, что энергия активации реакции образования начальных активных центров (для исследованного нами процесса величина не превышает 10 ккал.) ниже энергии активации соответствующей реакции при перекисной полимеризации (велич. ~ 20 ккал). Тепловой эффект реакции роста полимеризационной цепи одинаков для того и другого процесса и составляет величину ~ 16,7 ккал на каждый элементарный акт роста цепи.

Нам представляется вероятным, что наблюдаемое ускорение процесса обусловлено возрастанием скорости реакции образования активных центров вследствие перераспределения энергии роста цепи между молекулами стирола (более вероятного при более высокой концентрации стирола) и повышения, таким образом, числа молекул стирола с избыточной энергией, необходимой для протекания реакции образования начальных активных центров.

В случае реакции полимеризации стирола, инициируемой органиче-

кими перекисями, энергия активации реакции образования начальных активных центров значительно выше (~20 ккал.), вследствие чего там этот эффект не имеет места.

Из предложенной нами трактовки причины ускорения реакции каталитической полимеризации в области высоких концентраций стирола следовало, что в присутствии добавок HCl этот эффект не должен иметь места. Полученные нами экспериментальные результаты подтвердили этот вывод. Каталитическая полимеризация в системе стирол, растворитель, $SnCl_4$, HCl протекает, очевидно, под влиянием $\overset{+}{H}$-ионов [см. реакцию (21)] и поэтому в присутствии $SnCl_4$ энергия активации реакции образования начальных активных центров (взаимодействие иона и ненасыщенной молекулы) должна быть величиной весьма небольшой (примерно такого же порядка, как и энергия активации роста цепи [см. реакцию (3)]).

Фактором, лимитирующим скорость образования начальных активных центров, тут является низкая концентрация $\overset{+}{H}$-ионов вследствие малой диссоциации на ионы комплекса $HCl \cdot SnCl_4$.

Поэтому эффект ускорения реакции, наблюдаемой в присутствии $SnCl_4$, при наличии добавок HCl отсутствует.

Результаты, полученные нами при исследовании влияния примесей H_2O и HCl на каталитическую полимеризацию стирола, также указывают на очень полярный характер активных центров в этом процессе.

Ускоряющее влияние воды на реакцию каталитической полимеризации наблюдалось также Эвансом и Поляни [4] при исследовании полимеризации изобутилена в присутствии $TiCl_4$ в растворителе гексане. Авторами было установлено, что быстрое пропускание влажного воздуха через эту систему при —80° С вызывало немедленно реакцию полимеризации, не протекавшую в отсутствие воды. Ускоряющее действие воды они приписывают диссоциации гидрата $TiCl_4$ с образованием иона $\overset{+}{H}$, более активно инициирующего процесс полимеризации. Однако непосредственное введение воды в систему, а также пропускание тока хлористого водорода не вызывали полимеризацию изобутилена в присутствии $TiCl_4$ в растворителе гексане.

Вильямс [2—3] при полимеризации стирола с $SnCl_4$ в растворителе—четыреххлористом углероде наблюдали ингибирующее действие хлористого водорода. Сравнение данных, полученных нами, с результатами других авторов указывают на различное влияние HCl на этот процесс в разных условиях.

Ускоряющее влияние HCl на процесс, наблюдавшееся нами, обусловлено, повидимому, проведением реакции в хлористом этиле — растворителе, молекулы которого обладают значительным дипольным моментом. Возможно, что в этом растворителе HCl в присутствии $SnCl_4$ является источником $\overset{+}{H}$-ионов, инициирующих реакцию полимеризации.

В присутствии без ипольного CCl_4 концентрация $\overset{+}{H}$-ионов, вероятно, ничтожно мала и HCl в основном расходуется на реакцию образования α-фенилэтилхлорида, что, связывая катализатор, тормозит основной процесс полимеризации.

Нами было найдено, что основное возрастание скорости обусловливается добавками HCl, не превышающими стехиометрического соотношения концентраций HCl к $SnCl_4$.

Как показали вискозиметрические исследования, снижение η и, следовательно, и молекулярного веса в присутствии HCl также происходит в этой области концентраций HCl. Эти данные указывают на то, что HCl повышает не только скорость инициирования, но и скорость обрыва, причем, как и в случае инициирования, активными тут являются только молекулы HCl, связанные с $SnCl_4$.

Полученные результаты делают вероятным механизм каталитической

полимеризации стирола с $SnCl_4$ в присутствии хлористого водорода, по которому инициирование осуществляется $\overset{+}{H}$-ионами:

$$SnCl_4HCl \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{SnCl_4Cl} \tag{21}$$

$$\overset{+}{H} + CH_2 = \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{+}{C}H} \quad \text{— инициирование}$$

$$CH_3 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{+}{C}H} + CH_2 = \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{+}{C}H} \quad \text{— рост} \tag{22}$$

Обрыв цепи происходит при взаимодействии растущей цепи с ионом $\overset{-}{SnCl_4Cl}$

$$CH_3 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - \cdots\cdots - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{+}{C}H} + \overset{-}{SnCl_4Cl}$$

При этом обрыв происходит либо согласно реакции (I) либо согласно реакции (II):

$$\text{(I)}\quad CH_3 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - \cdots\cdots - CH = \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} + HCl + SnCl_4$$

$$\text{(II)}\quad CH_3 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - \cdots\cdots - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - Cl + SnCl_4 \tag{23}$$

Реакция обрыва цепей (II), возможная только в присутствии добавок HCl, отвечает меньшей энергии активации, чем реакция обрыва в системе стирол, катализатор $SnCl_4$, растворитель [см. реакцию (4)] и поэтому скорость обрыва растущих цепей в присутствии HCl возрастает.

Этим обстоятельством, повидимому, обусловлено понижение молекулярного веса в присутствии добавок HCl.

В отсутствие HCl акцепторами электронов двойной связи является, повидимому, не ион $\overset{+}{H}$, а менее активные молекулы $SnCl_4$, и полимеризация протекает согласно реакциям (2), (3), (4). Активирующее действие воды, повидимому, аналогично ускоряющему действию HC .

Методика исследования

I. Очистка и дозировка веществ. 1. Стирол обрабатывался твердой щелочью (KOH) и плавленым поташом и перед перегонкой в течение 2 часов обрабатывался проволокой из металлического натрия. Затем стирол дважды подвергался фракционной перегонке в вакууме и стабилизировался гидрохиноном. Перед опытом стирол дважды перегонялся в вакууме. Была проведена также серия опытов со стиролом, не стабилизованным гидрохиноном, а хранившимся после очистки в вакууме при охлаждении.

2. Хлористый этил промывался насыщенным раствором $CaCl_2$, обрабатывался концентрированной H_2SO_4, затем сушился плавленым $CaCl_2$ и перегонялся через длинные колонки, наполненные проволокой из металлического натрия.

3. $SnCl_4$ испарялся при —20° С в вакууме в приемники и сосуды, соединенные с ним гребенкой. Первые порции, охлаждаемые жидким воздухом и сухим льдом, последовательно отбрасывались. $SnCl_4$ перегонялся в ряд сосудиков (рис. 4) определенного веса, соединенных на шлифах с основной гребенкой. Каждый сосудик отпаивался и в нем $SnCl_4$ повторно перегонялся в тонкостенную ампулку, которая также отпаивалась. Содержание $SnCl_4$ в ампулке определялось взвешиванием (по разности веса сосуда без $SnCl_4$ и веса его с $SnCl_4$).

4. Вода дозировалась в тонкостенных ампулках, наполняемых путем перегонки воды в вакууме.

5. HCl дозировался в виде раствора в хлористом этиле. Этот раствор вводился в дилатометр в запаянных тонкостенных ампулах, разбиваемых в нужный момент.

Наполнение ампул велось путем переливания раствора HCl в хлористом этиле в эвакуированный сосуд со взвешенными ампулками; давлением азота раствор через капиллярные отростки вдавливался в эвакуированные ампулки, после чего капиллярные отростки ампулок запаивались.

II. Вязкость растворов полученных полимеров в растворителе CCl_4 определялась в вискозиметре Оствальда при 20° С.

III. Кинетические измерения проводились в дилатометре с боковой трубкой для разбивалочки шариков с катализатором или добавками (рис. 5).

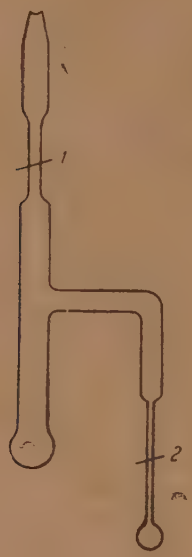


Рис. 4

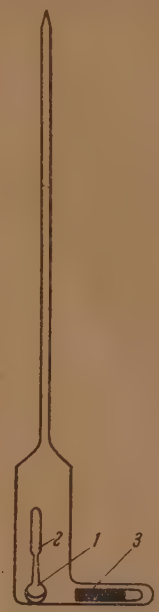


Рис. 5

Рис. 4. *1* и *2* — места перепайки

Рис. 5. *1* — ампулка с катализатором: *2* — стеклянный привесок; *3* — стеклянная разбивалочка со впаянной ртутью

В дилатометр загружалась предварительно ампулка с катализатором, после чего в вакууме конденсировался стирол, а затем хлористый этил; после заполнения дилатометра исходными веществами в него вводился азот и дилатометр отпаивался.

В нужный момент ампулка с катализатором разбивалась с помощью стеклянной разбивалочки (рис. 5), и содержимое дилатометра перемешивалось.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность И. Я. Поддубному за определение молекулярного веса наших полимеров осмометрическим методом.

Выводы

При исследовании кинетики полимеризации стирола в присутствии $SnCl_4$ в растворителе хлористом этиле было установлено, что скорость процесса вполне удовлетворительно описывается уравнением $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_5[B_0][A]^2}{k_3 + k_5[A]}$, получающимся при учете того обстоятельства, что молекулы катализатора остаются связанными с растущей цепью до момента ее дезактивации. Рассчитаны константы скоростей реакций инициирования, роста и обрыва реакционных цепей.

Пропорциональная зависимость между скоростью полимеризации и концентрацией катализатора, а также отсутствие зависимости величины η

от концентрации катализатора указывают на отсутствие в этом процессе рекомбинационного механизма обрыва цепей.

Величина η пропорциональна корню квадратному из концентрации мономера и соответственно средняя степень полимеризации пропорциональна концентрации мономера. При изменении температуры получения полимеров от 0 до 30° величина η меняется от 2,75 до 1,8. Хлористый водород и вода ускоряют реакцию каталитической полимеризации стирола с $SnCl_4$ в растворителе хлористом этиле. Хлористый водород ускоряет не только реакцию инициирования, но и реакцию обрыва реакционных цепей, причем активными в этих процессах являются только молекулы HCl, связанные с $SnCl_4$.

Различное поведение HCl в различных растворителях делает вероятным объяснение ускоряющего действия HCl образованием $\overset{+}{H}$-ионов.

В области высоких концентраций стирола обнаружен новый эффект возрастания скорости реакции при протекании полимеризации. Этот эффект, очевидно, обусловлен разветвленным характером цепного процесса и является специфичным для каталитической полимеризации, ибо при полимеризации стирола в присутствии органических перекисей он не имеет места.

Отсутствие ускорения реакции в присутствии добавок HCl подтверждает предложенную трактовку этого эффекта.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
23.VII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Hunter a. Johe, J. Am. Chem. Soc., 55, 1248, 1933.
2. G. Williams, J. Chem. Soc., Lond., 775, 1940.
3. G. Williams, J. Chem. Soc. Lond., 1046, 1938.
4. Evansa. Polanyi, J. Chem. Soc. Lond., 252, 1947; Presha. Polanyi, J. Chem. Soc., Lond., 257, 1947.

К ВОПРОСУ О ТРЕХ ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ АМОРФНО-ЖИДКИХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В. А. Каргин и Т. И. Соголова

Аморфно-жидкие линейные полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Для каждого из этих состояний характерен определенный комплекс физико-механических свойств материалов. Для низкомолекулярных веществ является совершенно обычным, что в число характеристик вещества входят температура плавления и кипения. Аналогично и при изучении свойств полимеров следует в числе характеристик вещества указывать температурные области переходов из одного физического состояния в другое.

Только знание этих характеристик позволяет производить сравнения физических свойств различных полимеров, а также позволяет судить о комплексе свойств полимеров при разных температурах.

В стеклообразном состоянии полимер обладает свойствами твердого тела. При повышении температуры полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое. В этой температурной области перехода наряду с истинно упругими деформациями начинают развиваться высокоэластические. Характерное для полимеров высокоэластическое состояние обусловлено наличием длинных гибких цепных молекул.

Повышение температуры (при заданной силе и времени наблюдения) приводит сначала к резкому увеличению деформации при переходе от стеклообразного к высокоэластическому состоянию. Затем достигшая максимального значения высокоэластическая деформация почти не изменяется. При дальнейшем повышении температуры полимер переходит в вязкотекучее состояние.

В этой температурной области перехода у полимера наряду с высокоэластическими деформациями начинают развиваться заметные необратимые деформации. При более высоких температурах наступает истинное течение полимеров, обусловленное необратимым перемещением цепных молекул, а не перемещением отдельных звеньев цепи при ее распрямлении, как это имеет место при развитии высокоэластической деформации. В таком состоянии течение полимера приближается по своему характеру к течению обычных жидкостей.

Существенной особенностью аморфных полимеров является то, что при повышении температуры они из стеклообразного состояния переходят в высокоэластическое, а не непосредственно в текучее, как это наблюдается у обычных стекол.

Итак, известны три физических состояния полимеров: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Все три состояния в отдельности изучались различными авторами.

Область перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое подробно исследовалась Александровым, Кобеко и другими ([1], [2], [3], [4]).

Область перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (в смысле перехода к истинному необратимому течению), повидимому, детально не изучалась. Имеется только несколько работ, посвященных поведению полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии.

Нам представлялось интересным изучить поведение линейных каучукоподобных полимеров в широком интервале температур (от стеклообразного состояния до вязкотекучего) и выяснить зависимость положения температурной области перехода от молекулярного веса.

В качестве объекта исследования нами был взят линейный каучукоподобный полимер — полиизобутилен, который, обладая достаточной химической стойкостью, может быть переведен в любое из трех упомянутых физических состояний и поэтому является наиболее удобным материалом для исследований.

Таким образом, настоящая работа посвящена изучению механических свойств каучукоподобного линейного аморфного полимера в широком интервале температур, охватывающем все три (аморфных) состояния полимера, с целью выявления зависимости физического состояния полимера от температуры и молекулярного веса.

Методика измерений

В предыдущем параграфе нами было уже отмечено, что полиизобутилен является наиболее удобным объектом для изучения механических свойств каучукоподобных полимеров в широком интервале температур.

В нашем распоряжении имелся высокомолекулярный полиизобутилен.

Для получения полиизобутиленов более низких молекулярных весов мы использовали два метода: метод механической деструкции и метод термической деструкции.

Механическая деструкция полиизобутилена осуществлялась путем пластикации полимера на лабораторных вальцах при 100° С в течение 10 мин. и последующей пластикацией при 40—50° С. Продолжительность последней пластикации была различной. Увеличение времени пластикации приводило к уменьшению молекулярного веса полимера.

После пластикации полимеры формовались в виде пластин (толщиной 2 мм) при температуре 100° С в течение 30 мин. Таким методом были получены полиизобутилены с молекулярным весом $5{,}3 \cdot 10^6$; $3{,}5 \cdot 10^6$; $1{,}6 \cdot 10^6$; $0{,}58 \cdot 10^6$.

Термическая деструкция осуществлялась путем прогрева полимера на песчаной бане при 200° С. Длительность термической деструкции колебалась от 20 до 40 час. Таким образом были получены полиизобутилены с молекулярным весом $7{,}1 \cdot 10^4$ и $6 \cdot 10^3$.

Молекулярные веса полимеров определялись вискозиметрически.

Для каждого полимера подбирались такие навески, чтобы измеренные относительные вязкости лежали в пределах величин от 1,15 до 1,40.

Такой выбор навески целесообразен, так как по данным Флори и нашим собственным при этих значениях относительной вязкости величины $\frac{\ln \eta_{отн}}{c}$ (где η — относительная вязкость, а c — концентрация в граммах растворенного вещества на 100 см³ раствора) отличаются от своего значения при бесконечном разбавлении не более чем на 2%. Поэтому эти значения принимались нами за характеристическую вязкость без экстраполяции. Характеристическая вязкость $\eta_x = \left[\frac{\ln \eta_{отн}}{c}\right]_{c=0}$.

В качестве растворителя нами был взят изооктан (2-2-4-триметилпентан).

Вязкость определялась при температуре 25° С.

Вычисление молекулярного веса M производилось по формуле Флори:

$$\lg M = 5{,}378 + 1{,}56 \lg \eta_x$$

и параллельно по формуле Штаудингера: $\eta_{уд} = 1{,}75 \cdot 10^{-4}\, cM$ (c—концентрация, выраженная в основных молях на литр и $\eta_{уд}$ — удельная вязкость). Полученные данные представлены в табл. 1.

Изучение зависимости деформаций полиизобутиленов различных молекулярных весов от температуры и частоты воздействия силы производилось при помощи прибора Александрова—Гаева.

Подробное описание этого прибора дано в работе Лазуркина [3].

Таблица 1

Молекулярные веса полиизобутиленов

Полимеры	Концентрация раствора полимера (г/100 см³)	η_x	Молекулярный вес по Флори	Молекулярный вес по Штаудингеру
I	0,031	7,3	$5,3 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^5$
II	0,037	5,6	$3,5 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^5$
III	0,058	3,42	$1,6 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$
IV	0,065	1,77	$5,8 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^4$
V	0,45	0,46	$7,1 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$
VI	0,80	0,094	$6 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$

Когда исследованию подвергались низкомолекулярные полиизобутилены, являющиеся при обычных температурах вязкими жидкостями, то на подвижный столик плотно надевались алюминиевые цилиндрические стаканчики (диаметр 25 мм; высота 10 мм). Низкомолекулярный полиизобутилен наливался в эти стаканчики и охлаждался до полного отвердения. Затем определялась зависимость деформации от частоты действия силы при постепенном возрастании температуры. При этих опытах как высоко-, так и низкомолекулярные полиизобутилены подвергались деформации одностороннего сжатия при температурах от —75° до +140° С.

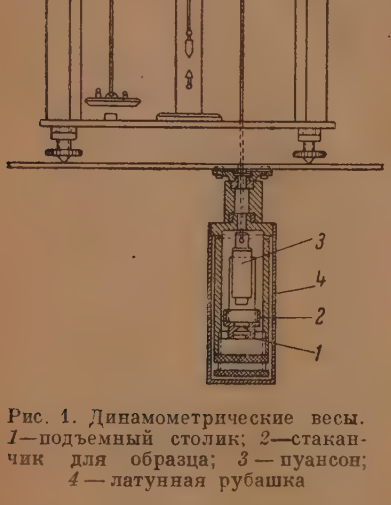


Рис. 1. Динамометрические весы. *1*—подъемный столик; *2*—стаканчик для образца; *3* — пуансон; *4* — латунная рубашка

Измерения производились лишь после того, как необходимая температура термостата оставалась неизменной в течение 30 мин.

Величина действующей на образец силы изменялась от 140 г до 1 кг. Образец находился во время всего эксперимента под действием веса штока и рессоры, равного 140 г. Остальная часть нагрузки имела периодический характер и действовала только во время самого измерения, длившегося около 2—3 минут.

Кроме того, исследование механических свойств проводилось при помощи динамометрических весов, сконструированных в нашей лаборатории.

Этот прибор был предназначен для измерения зависимости деформации от напряжения, времени и температуры и представлял собой аналитические весы с отношением плеч 1 : 10. Одна чашка весов была снята и вместо нее подвешен цилиндрический груз, точно уравновешенный на другой чашке весов (рис. 1). Под грузом на столике помещался образец, который подводился при помощи винта до соприкосновения с грузом. Снимая с чашки весов часть гирь (уравновешивающих груз), можно было изменять вызывающую сжатие образца нагрузку от нуля до желаемой величины.

Деформация образца регистрировалась при помощи катетометра по отклонению стрелки, прикрепленной к концу коромысла весов. Подвижный столик с образцом был заключен в цилиндрическую латунную рубашку, которая могла быть помещена в термостат или в криостат.

Таким образом можно было измерять деформацию сжатия полиизобутилена при температурах от —80° до +220° С и нагрузках от нуля до 200 г.

Следует заметить, что линейная зависимость между приложенной нагрузкой и деформацией образца наблюдалась не во всей области нагрузок. При очень малых, а также при очень больших усилиях линейность нарушалась. Причиной этого, по нашему мнению, в случае малых усилий являлась неровность поверхности образцов.

При больших усилиях нарушение линейности, вообще характерное для полимеров, вызывалось как релаксационным процессом, так и необратимым течением, особенно заметным при повышенных температурах.

Поэтому за условную нулевую точку мы приняли отклонение стрелки при нагрузке в 5 г, которая отвечала началу линейного отрезка. Величина деформации определялась по отклонению стрелки от условной нулевой точки через 10 сек. после приложения усилия в 50 г к образцу (диаметр пуансона равнялся 3 мм).

Образцы имели толщину 4 мм. Измерения производились при постепенном повышении температуры совершенно аналогично измерениям на частотном приборе.

Результаты измерений

На рис. 2 представлены зависимости деформации полимера *1* (см. табл. 1) от температуры при различных частотах воздействия силы.

При медленных воздействиях полимер начинал переходить в высокоэластическое состояние около —75° С, а при более быстрых воздействиях этот переход смещался к —40° С.

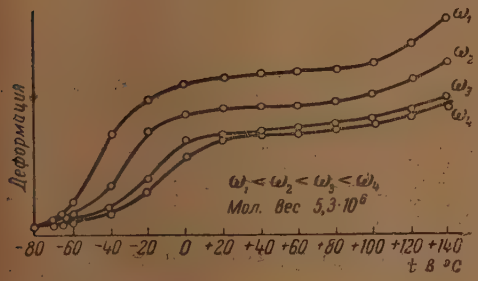


Рис. 2. Зависимость деформации от температуры и частоты силы ω

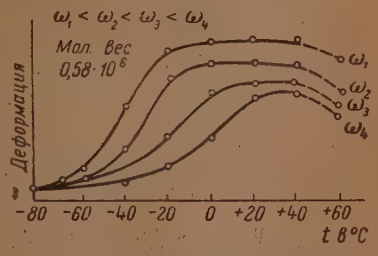


Рис. 3. Зависимость деформации от температуры и частоты силы ω

При температуре около 140° С наблюдалось появление течения полимера, выражавшееся в увеличении его деформации за счет развития необратимой деформации.

Область высокоэластического состояния полиизобутилена граничит, таким образом, со стеклообразным состоянием при низких температурах и с вязкотекучим состоянием при высоких. При изучении механических свойств более низкомолекулярного полиизобутилена (IV) обнаружилось, что этот полиизобутилен отличается от предыдущего тем, что начало течения появляется уже при +40° С (рис. 3).

Снижение значения деформации при переходе в вязкотекучее состояние обусловлено тем, что низкомолекулярные образцы, растекаясь, уменьшают свою толщину.

Вследствие понижения температуры текучести T_f область высокоэластического состояния у этого полимера уменьшается.

У еще более низкомолекулярного полимера (V) область течения начинается при 0° С (рис. 4).

Интересно отметить, что положения начала общей для всех частот горизонтальной площадки у полимеров I и IV (рис. 2 и 3) совпадают (+20° С), т. е. не зависят от молекулярного веса. В то же время величина площадки с уменьшением молекулярного веса полимера уменьшается

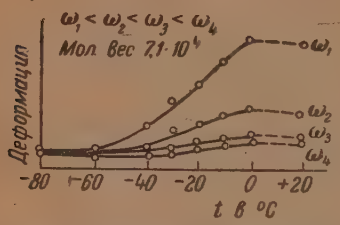


Рис. 4. Зависимость деформации от температуры и частоты силы ω

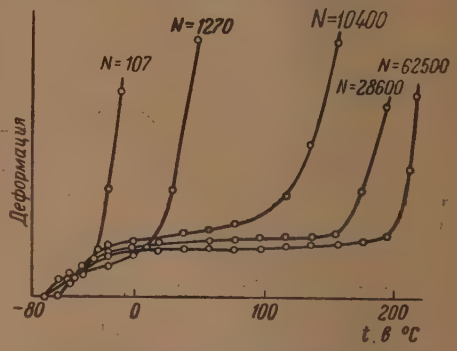


Рис. 5. Зависимость деформации от температуры и степени полимеризации N

(за счет снижения температуры текучести T_f) и исчезает совсем у низкомолекулярного образца V (рис. 4).

Таким образом, проведенные опыты показали, что значительная температурная область высокоэластической деформации появляется только у полиизобутилена достаточно высокого молекулярного веса и возрастает с увеличением молекулярного веса.

Температура застеклования T_g исследованных полимеров не зависит от молекулярного веса. Температура текучести T_f повышается при возрастании молекулярного веса.

Поскольку прибор Александрова—Гаева не рассчитан на изучение текучих систем, вышеприведенные данные не могли быть дополнены исследованием низкомолекулярных жидких полимеров, а также высокомолекулярных полиизобутиленов при высоких температурах (вследствие появления текучести).

Исследование полиизобутиленов на динамометрических весах позволило измерить деформацию в более широком температурном интервале.

На рис. 5 представлена зависимость деформации от температуры при постоянном напряжении для полиизобутиленов различных молекулярных весов.

Из этих данных также видно, что температура застеклования полимеров T_g для измеренной области молекулярных весов не изменяется, в то время как температура текучести полимеров T_f зависит от молекулярного веса.

При возрастании последнего T_f смещается от значений, сравнительно близких к значению T_g, до температуры, лежащей примерно на 280° С выше T_g.

Таким образом, высокоэластическое состояние появляется только у полимеров достаточно большого молекулярного веса.

Эти опыты подтверждают и расширяют результаты, полученные нами на частотном приборе Александрова—Гаева.

Исследования, проведенные на динамометрических весах, позволили нам оценить молекулярные веса полимеров в нерастворенном состоянии.

Если отложить на оси ординат логарифмы определенных вискозиметрически и вычисленных по формулам Флори и Штаудингера степеней полимеризации, а на оси абсцисс — соответствующие значения величин $T_f - T_g$, то полученные экспериментально точки ложатся на плавные кривые небольшой кривизны (рис. 6).

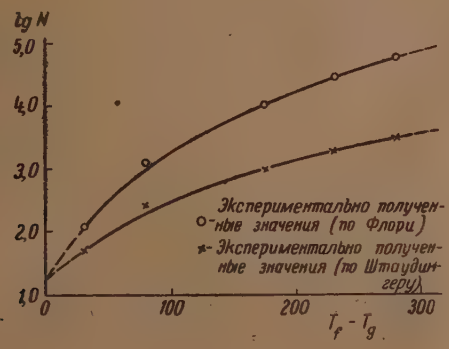


Рис. 6. Зависимость логарифма степени полимеризации от разности температур текучести и застеклования для полиизобутилена

При графической экстраполяции полученных кривых к нулевому значению $T_f - T_g$ на оси ординат отсекаются отрезки, соответствующие логарифмам степени полимеризации равным примерно 1,3—1,4. Эти значения, естественно, совпадают независимо от того, как вычисляются молекулярные веса — по Флори или по Штаудингеру.

Таким образом, при степени полимеризации, равной приблизительно 20 (молекулярный вес 1000), температура текучести совпадает с температурой застеклования. Это означает, что такой полимер переходит из стеклообразного в вязкотекучее состояние, минуя высокоэластическое. Следовательно, молекулы полиизобутилена, состоящие примерно из 20 звеньев, не обладают необходимой для высокоэластичности гибкостью.

Таким образом, из механических свойств полимеров нами определена максимальная величина отрезка цепи, не обладающего еще заметной гибкостью, т. е. величина сегмента, как это принято называть. Весьма интересным является совпадение найденного значения со значениями величины сегмента, определенными из совершенно других данных (Тагер и Каргин [5], Эйринг [6]).

Таким образом, экспериментальное изучение механических свойств полиизобутиленов различных молекулярных весов в широком интервале температур показало, что по мере повышения температуры полимер проходит через три состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее.

Область перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое не зависит от молекулярного веса и может быть охарактеризована условной температурой перехода T_g. Эта условная температура зависит от метода ее определения и имеет значение, равное —75° С при испытании на частотном приборе (для самой малой частоты) и —65° С при испытании на динамометрических весах.

Область перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние смещается по мере роста молекулярного веса к более высоким температурам. Эта область также может быть охарактеризована условной температурой перехода T_f, равной —35° С для самого низкомолекулярного из исследованных полиизобутиленов (молекулярный вес по Флори 6000) и +215° С для полимера (молекулярного веса по Флори $3{,}5 \cdot 10^6$). Температура текучести наиболее высокомолекулярного полиизобутилена не могла быть определена, так как при наших условиях эксперимента она оказалась выше температуры, при которой начинается химическое разложение полимера.

Следовательно, величина температурной области высокоэластического состояния возрастает с ростом молекулярного веса и может быть однозначно связана с последним (рис. 5 и 6).

Эти результаты полностью совпадают с выводами, сделанными Каргиным и Слонимским [7], рассмотревшими теоретически термомеханические свойства линейного полимера.

Принимая в качестве модели линейного полимера погруженную в вязкую жидкость цепочку, составленную из пружин и шаров, они показали наличие трех упомянутых состояний полимера и получили зависимость деформации от температуры (при постоянном напряжении), качественно совпадающую с найденными нами экспериментально.

Из этой же теории следует обнаруженная нами экспериментально связь между разностью температур $T_f - T_g$ и степенью полимеризации.

Найденная ими зависимость имеет вид:

$$\lg N = A + B \frac{T_f - T_g}{C + (T_f - T_g)},$$

где A, B и C — константы, связанные согласно теории со свойствами низших гомологов, а N — степень полимеризации.

Полученные нами экспериментальные данные изображены на рис. 6 и представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость $T_f - T_g$ от степени полимеризации

Молекулярный вес (по Флори)	Степень полимеризации	$T_f - T_g$ (эксперимент) °С	$T_f - T_g$ (вычислено), °С
$6{,}0 \cdot 10^3$	107	30	30
$7{,}1 \cdot 10^4$	1 270	80	93
$5{,}8 \cdot 10^5$	10 400	175	175
$1{,}6 \cdot 10^6$	28 600	230	229
$3{,}5 \cdot 10^6$	62 500	280	280
$5{,}3 \cdot 10^6$	94 600	>285	313

Нам представлялось интересным проверить теоретическую зависимость, т. е. установить, удовлетворяют ли экспериментальные данные приведенной выше формуле. Для этого необходимо было найти значения констант A, B и C, которые согласно теории можно определить из температурной зависимости вязкости полиизобутилена, имеющего молекулярный вес, равный весу сегмента.

Поскольку таких данных у нас не было, мы определили эти константы по трем точкам эмпирической кривой * и получили следующую зависимость:

$$\lg N = 1{,}35 + \frac{6{,}68\,(T_f - T_g)}{263 + (T_f - T_g)}\,.$$

В табл. 2 в последнем столбце приведены значения $T_f - T_g$, вычисленные по этой формуле. Сравнение их с экспериментальными значениями показывает удовлетворительное согласие.

В последней строчке табл. 2 приведено значение $T_f - T_g$, вычисленное на основании этой формулы для самого высокомолекулярного полимера. При этом оно оказалось равным 313°, что соответствует $T_f = 248°$ С. Этот результат подтверждает сделанное ранее предположение, что текучесть этого образца полиизобутилена появляется лишь при температурах, вызывающих его деструкцию.

Таким образом, мы проверили, что форма теоретической кривой действительно совпадает с экспериментально найденной.

Интересно заметить, что согласно этой формуле степень полимеризации, при которой $T_f - T_g = 0$, оказывается равной 22, что хорошо совпадает с приведенным выше значением сегмента, найденным графической экстраполяцией экспериментальной кривой.

Установив экспериментальную зависимость между разностью температур текучести и застеклования линейного полимера и его степенью полимеризации, а также проверив применимость теоретически выведенной формулы, мы считаем возможным сделать вывод, что молекулярный вес полиизобутилена может быть определен из механических измерений без растворения полимера. Вероятно, этот метод определения молекулярного веса годен и для других линейных полимеров.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные для полиизобутилена отчетливо показывают наличие двух температурных интервалов изменения механических свойств (переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние и из высокоэластического в вязкотекучее состояние) и связь между молекулярным весом полимеров и величиной температурной области существования высокоэластических свойств.

Мы видим, что само возникновение высокоэластической деформации связано с увеличением длины цепи полимера и, естественно, зависит от молекулярного веса полимера. Эта зависимость имеет количественный ха-

---

* Если заданы температуры текучести T_{f1}, T_{f2} и T_{f3} для трех полимеров, имеющих соответственно степени полимеризации N_1, N_2 и N_3, и известна температура застеклования T_g для рассматриваемого ряда полимергомологов, то, подставляя эти значения в приведенную выше формулу, находим три уравнения для трех неизвестных A, B и C.

Исключая A и B, определяем значение C по формуле:

$$C = \frac{(T_{f_3} - T_g)(T_{f_1} - T_{f_2}) \lg \frac{N_2}{N_3} - (T_{f_1} - T_g)(T_{f_2} - T_{f_3}) \lg \frac{N_1}{N_2}}{(T_{f_2} - T_{f_3}) \lg \frac{N_1}{N_2} - (T_{f_1} - T_{f_2}) \lg \frac{N_2}{N_3}}\,.$$

Определив значение C, находим последовательно значения B и A по формулам:

$$B = \frac{(C + T_{f_1} - T_g)\,(C + T_{f_2} - T_g) \lg \frac{N_1}{N_2}}{(T_{f_1} - T_{f_2})\,C}\,.$$

$$A = \lg N_1 - \frac{B\,(T_{f_1} - T_g)}{C + T_{f_1} - T_g}$$

рактер и может служить как для определения молекулярного веса, так и для оценки степени гибкости цепи полимера.

Действительно, из зависимости величины $T_f - T_g$ от степени полимеризации легко найти ту минимальную степень полимеризации, при которой появляется высокоэластическая деформация. Это и будет определять сегмент, т. е. тот отрезок цепи, в котором уже проявляются высокоэластические свойства.

Величина сегмента непосредственно связана с гибкостью цепи, и чем жестче цепь, тем больше сегмент.

Мы видим, что температура текучести полимера непрерывно повышается с ростом молекулярного веса. Подобная же зависимость хорошо известна для низкомолекулярных веществ: температура текучести, характеризующая переход из стеклообразного состояния в жидкое, повышается с ростом молекулярного веса этих веществ (в одном и том же гомологическом ряду).

Таким образом, непрерывный рост температуры текучести продолжается и в области очень больших молекулярных весов, и в этом отношении можно сказать, что полимеры не вносят чего-либо специфического в нормальное явление повышения температуры текучести с ростом молекулярного веса.

Особенность полимеров заключается в том, что, начиная с определенного молекулярного веса, возникают высокоэластические свойства, связанные с деформацией самих цепных молекул.

Поскольку деформация цепных молекул связана с перемещением отдельных участков, температура перехода T_g из стеклообразного в высокоэластическое состояние перестает зависеть от молекулярного веса, ибо размер этого участка не связан непосредственно с длиной цепи.

Это постоянство T_g, связанное с гибкостью цепной молекулы, является специфической особенностью полимерных веществ.

Итак, область температур, в которой полимер обладает высокоэластическими свойствами, ограничена температурой текучести T_f и температурой застеклования T_g.

Температура текучести T_f тем выше, чем выше молекулярный вес. Положение же температуры застеклования T_g определяется в первую очередь жесткостью цепи: чем жестче цепь, тем выше T_g.

Следовательно, каучукоподобными свойствами в широком интервале температур обладают лишь полимеры с гибкой цепью (низкие T_g) и большими молекулярными весами (высокие T_f). Полимеры же с жесткой цепью, несмотря на большие молекулярные веса имеют малую температурную область высокоэластичности из-за жесткости цепи, обусловливающей высокое значение T_g, приближающееся к значениям T_f.

В заключение заметим, что положение T_f, так же как и T_g, зависит от режима деформации и что все приведенные соображения справедливы в пределах хорошо известных релаксационных явлений в полимерах. Этот вопрос подробно рассмотрен в другой работе нашей лаборатории [8].

Выводы

1. Исследованы деформации полиизобутиленов различных молекулярных весов в широком температурном интервале, охватывающем все три состояния полимеров: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее.

2. Показано, что температура застеклования T_g не зависит от молекулярного веса полиизобутилена, а температура текучести T_f увеличивается по мере возрастания молекулярного веса.

3. Величина температурной области высокоэластического состояния

связана с молекулярным весом следующим уравнением:

$$\lg N = A + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)},$$

где N — степень полимеризации.

Следовательно, показана возможность вычисления молекулярного веса из механических характеристик полимера, определенных в широком интервале температур.

4. Из полученных данных можно определить степень полимеризации, при которой температура текучести T_f равна температуре застеклования T_g.

Это значение дает величину цепи (сегмент), начиная с которой возникают высокоэластические свойства. Найденная величина сегмента соответствует примерно 20 звеньям, что хорошо совпадает с величинами сегментов, найденными в других работах из термодинамических данных и измерения вязкости разбавленных растворов.

Сама величина сегмента является мерой гибкости цепи.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
10.VII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Кобеко, Е. Кувшинский и Г. Гуревич, Изв. Ак. Наук СССР, серия физич., 329, 1937.
2. А. Александров и Ю. Лазуркин, Журн. техн. физ., **9**, 1249, 1939.
3. Ю. Лазуркин, Журн. техн. физ., **9**, 1261, 1939.
4. Г. Гуревич и П. Кобеко, Журн. техн. физ., **9**, 1267, 1939.
5. А. Тагер и В. Каргин, Журн. колл. хим., **10**, 455, 1948.
6. R. Powell a. H. Eyring, Advances in Colloid Science, **1**, p. 183, 1942.
7. В. Каргин и Г. Слонимский, Журн. физ. хим. **23**, 563, 1949.
8. В. Каргин и Г. Слонимский, ДАН, СССР, **62**, 239, 1948.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИЗУЧЕНИЯ ИСТИННОГО ПРОЦЕССА ТЕЧЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

В. А. Каргин и Т. И. Соголова

Как было нами ранее показано [1], аморфно-жидкий линейный полимер может находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

По мере увеличения молекулярного веса полимера его способность к высокоэластическим деформациям возрастает. В то же время развитие необратимой деформации сильно затрудняется в связи с тем, что она обусловлена перемещением цепей в целом относительно друг друга. Таким образом, при деформации полимеров процесс течения проявляется в меньшей степени, чем у простых жидкостей, и он всегда осложнен наличием эластической деформации. Поэтому изучение его в чистом виде представляет значительные трудности, и работы по исследованию механических свойств полимеров в основном посвящены изучению обратимых деформаций и не учитывают истинного течения.

В большинстве работ, связанных с изучением вязкого течения полимеров, исследуется поведение их растворов, и только сравнительно небольшое количество работ посвящено течению самих полимеров [2, 3].

Представляло интерес выяснить общие закономерности течения, в частности установить, подчиняется ли течение полимера закону вязкости Ньютона и каково влияние молекулярного веса и температуры.

Если деформировать образцы полимера при постоянном напряжении, то в них развиваются одновременно высокоэластические и необратимые деформации.

Как известно, развитие деформаций вследствие релаксации протекает во времени. При малых временах воздействия силы возникает малая деформация полимеров. Но по мере увеличения времени воздействия силы деформация возрастает.

Случай постоянного напряжения встречается очень редко.

Обычно напряжение в процессе деформации возрастает и при этом наблюдается значительный рост скорости развития деформации. Эта зависимость скорости развития деформации от напряжения очень похожа на течение.

Однако в ряде случаев увеличение скорости развития деформации обусловлено увеличением скорости релаксационных процессов, происходящим либо при повышении температуры, либо при увеличении воздействующей силы. Когда у полимера при возрастании деформации со временем все же не происходит необратимого изменения формы, это означает, что вся развивающаяся деформация является высокоэластичной, а возрастание деформации со временем есть релаксационный процесс установления определенного значения деформации, соответствующего приложенному напряжению. Таким образом, в этом случае мы не наблюдаем истинного течения полимера.

Если же у полимеров под влиянием внешних сил со временем возникает необратимое изменение формы, то такой полимер способен к истинному течению и можно предположить, что когда релаксационные процессы пройдут, то действительно установится процесс стационарного течения, т. е. равномерного по времени развития необратимой деформации (при постоянном напряжении).

Поэтому, по нашему мнению, течением следует называть только такие процессы, при которых происходит развитие необратимых деформаций (под необратимой деформацией мы понимаем изменение размеров образца, оставшееся после снятия напряжения, когда образец уже достиг структуры исходного материала).

В случае же, если релаксационные процессы приводят к установлению определенного значения обратимой деформации, такой процесс следовало бы называть релаксацией деформации или процессом приближения деформации к равновесному значению.

При малых временах наблюдения оба процесса очень похожи друг на друга, и в большинстве работ увеличение деформации полимеров со временем обычно называют процессом течения полимеров (например, [4]), что может привести к неправильному пониманию поведения полимеров при их деформации.

Чтобы выяснить, в какой степени деформация полимера является действительно необратимой, нужно исследовать процессы сокращения освобожденных образцов. Это сокращение происходит не мгновенно, а постепенно, процесс восстановления формы, обусловленный тепловым движением, развивается тем медленнее, чем ниже температура, и может продолжаться чрезвычайно долго.

Релаксационный процесс приближения к равновесию выступает здесь очень наглядно.

Если сразу после снятия внешней силы измерить величину остаточной деформации, то она обычно оказывается значительной по величине. Очень часто ее принимают за полностью необратимую деформацию.

Однако со временем такая «остаточная» деформация уменьшается и может совсем исчезнуть, если при деформации не происходило истинного течения полимера. Следовательно, только при отделении высокоэластической части деформации (обратимой) от необратимой части можно с уверенностью говорить о том, происходит ли при воздействии внешней силы истинное течение полимера или релаксационный процесс развития высокоэластической деформации. Нужно отметить, что в зависимости от условий растяжения и сокращения образцов (время воздействия сил, время отдыха, температура) кажущаяся остаточная деформация может значительно изменять свое значение.

При соответствующих условиях (низкие температуры, малые времена) скорость релаксации может быть замедлена, т. е. тепловые движения уже не могут без помощи внешних сил производить перегруппировку молекул, и «остаточные» деформации полимеров в этом случае окажутся очень высокими, не соответствующими тому процессу течения, который происходит в образце.

В частности, если деформировать полимеры при низких температурах *, а затем предоставить их самим себе, то вследствие замедленности релаксационных процессов измененная форма может надолго (практически навсегда) сохраниться. Это часто приводит к ошибочному выводу, что в этих условиях происходит полностью необратимая деформация, т. е. процесс истинного течения.

В таких случаях нужно производить процесс сокращения образцов достаточно длительное время при повышенных температурах, а в некоторых случаях следует применять процесс набухания.

Только при таких условиях сокращения образцов можно считать, что длительное сохранение ими новой формы обусловлено процессом истинного течения полимера.

---

* Низкие температуры — это такие температуры, при которых процесс релаксации практически приостановлен. Они могут соответствовать у ряда полимеров комнатной температуре и даже более высоким температурам.

Первая задача, которая стояла перед нами, заключалась в том, чтобы деформировать полимеры в таких условиях, при которых мы могли бы наблюдать заметное развитие необратимой деформации. С этой целью нами был построен воздушный термостат, в котором полимеры могли деформироваться при температурах от +15° до +80° С.

На рис. 1 представлен общий вид термостата.

Образцы полимера в виде полосок (длина 10 мм, ширина 15 мм и толщина 2 мм) заправлялись в зажимы. Верхние зажимы подвешивались на крючках, прикрепленных к крышке термостата, а нижние зажимы свободно висели на образцах. К нижним зажимам подвешивались грузы в виде полых цилиндров (длина цилиндров 50 см, диаметр от 1,5 до 4,0 см). Эти цилиндры по мере деформации образцов погружались в воду.

Величины деформации образцов измерялись при помощи катетометра.

При таком проведении опытов вследствие действия гидростатической подъемной силы обеспечивалось менее резкое возрастание напряжения в образцах, обусловленное из-

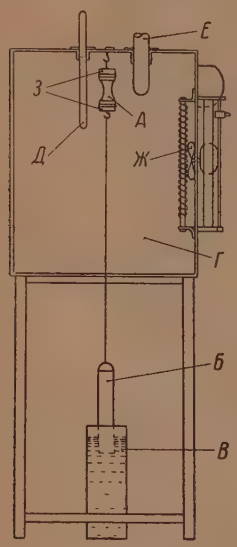


Рис. 1. Прибор для растяжения. *А* — образец; *Б* — цилиндр; *В* — сосуд с водой; *Г* — термостат; *Д* — термометр; *Е* — терморегулятор; *Ж* — вентилятор; *З* — зажим

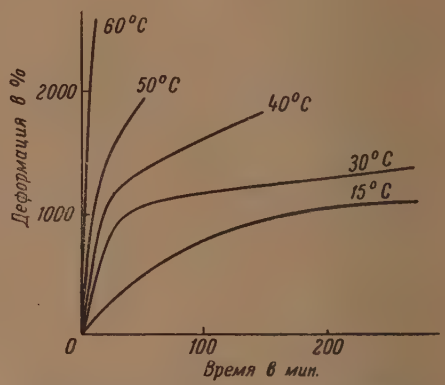


Рис. 2. Зависимость величины деформации полиизобутилена (молекулярный вес $3{,}5 \cdot 10^6$) от времени при различных температурах

менением площади поперечного сечения при их растяжении. Исследованию подвергались полиизобутилены различных молекулярных весов. На рис. 2 представлена серия кривых деформаций для полиизобутилена молекулярного веса: $3{,}5 \cdot 10^6$.

На осях координат отложены выраженные в процентах деформации полимеров и время воздействия силы.

Исследуя кинетику развития деформации полимеров, нам необходимо было проводить эти опыты в таких условиях, чтобы образцы не разрушались. Поэтому время наблюдения за развитием деформации полимеров при различных температурах не могло быть одинаковым.

Можно отметить, что при всех условиях опытов обеспечивалась возможность развития достаточно большой высокоэластической деформации.

Не останавливаясь подробно на приведенном графике, заметим, что скорость развития полной деформации и ее величина (при данных условиях опыта) во всех случаях возрастала с увеличением температуры.

Для нас представлялось существенным выяснить, действительно ли при наших условиях эксперимента наблюдается истинное течение полиизобутиленов, и если оно имеется, то в какой степени оно зависит от температуры и молекулярного веса.

С этой целью после окончания опыта образцы освобождались от зажимов и самопроизвольно сокращались длительное время при комнатной температуре, а затем некоторое время в термостате при 70° С и далее при 150° С*. При этом уже через 6—8 час. прогрева при 150° происходит основная часть сокращения. Однако небольшое дополнительное сокращение продолжается вплоть до 40—45 час. прогрева. После этого в течение следующих 30—40 час. дальнейшего сокращения образцов не наблюдалось.

Поскольку во всех случаях наблюдалось в конце концов сохранение измененной формы образцов, обусловленное истинным течением полимеров, мы могли отделить обратимую (высокоэластическую) часть деформации от необратимой.

Параллельно нами наблюдалось изменение оптической анизотропии. По мере сокращения образцов оптическая анизотропия снижалась. Однако полное исчезновение оптической анизотропии происходило раньше, чем прекращалось сокращение образца, т. е. совершенно изотропные образцы продолжали уменьшать свою длину.

Отсюда нами был сделан вывод, что дезориентация звеньев наступает намного раньше, чем дезориентация цепей в целом. Поэтому, в то время как наличие оптической анизотропии является признаком того, что полимер находится в деформированном состоянии,отсутствие оптической анизотропии еще не означает, что полимер восстановил равновесное состояние.

Как известно, неоднократно делались безуспешные попытки применять к течению полимеров закон вязкости Ньютона.

Обычно (см., например, [4], а также множество работ, посвященных пластичности или остаточной деформации полимеров) течение полимеров отождествляется с развитием полной деформации во времени.

Как мы указывали выше, это отождествление ошибочно и, вероятно, именно поэтому и не удалось до сих пор установить какую-либо количественную связь между напряжением и деформацией. Нам представлялось весьма возможным, что между напряжением и скоростью относительного необратимого растяжения существует простая связь, аналогичная или тождественная закону вязкости Ньютона.

Закон вязкости Ньютона для обычных жидкостей выражается следующей формулой:

$$F = \mu \frac{v}{x} S,$$

где F — внешняя сила, действующая на слой жидкости с площадью поверхности S, движущийся со скоростью v относительно слоя жидкости, находящегося на расстоянии x;

μ — коэффициент вязкости (коэффициент вязкого сопротивления сдвигу).

В случае обычных жидкостей течение может осуществляться только путем скольжения (сдвига) слоев. В случае же деформации полимеров, являющихся эластическими жидкостями, мы можем наблюдать течение также и при деформации растяжения.

---

* Этот режим был принят нами в начале работы. В дальнейшем образцы сразу же после растяжения помещались в термостат при 150° С. Специальные опыты показали, что такое изменение режима усадки не меняет результата.

В последнем случае вместо скорости сдвига слоев следует рассматривать скорость изменения длины образцов.

Для течения полимера при растяжении закон Ньютона принимает вид:

$$F = \eta \frac{w}{l} S,$$

где w — скорость продольного смещения поперечного сечения образца относительно другого поперечного сечения, находящегося от него на расстоянии l, а η — коэффициент вязкого сопротивления растяжению *.

Замечая, что $\frac{w}{l} = \frac{1}{l}\frac{dl}{dt} = \frac{\frac{dl}{l}}{dt} = \frac{d\varepsilon}{dt}$, где $d\varepsilon$ — относительное бесконечно малое изменение длины образца, имеем:

$$F = \eta S \frac{d\varepsilon}{dt}$$

или, заменяя $\frac{F}{S} = \sigma$, находим:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}.$$

Особое внимание следует обратить на определение величины относительной остаточной деформации. При вычислении относительной деформации приходится определять отношение удлинения к полной длине образца. В тех случаях, когда эта полная длина велика по сравнению с удлинением (как, например, у кварца) считают, что она равна начальной длине, и получают простое выражение:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}.$$

В случае же, когда изменение длины в процессе деформации велико, возникает вопрос, к какой длине следует относить удлинение.

Не входя в подробное рассмотрение этого вопроса, заметим, что естественным обобщением понятия относительной деформации было бы отнесение бесконечно малого удлинения dl к фактической длине l в данный момент времени. Таким образом, мы получаем для относительной деформации $э$

$$dэ = \frac{dl}{l}.$$

Интегрируя, находим:

$$э = \ln \frac{l}{l_0},$$

где l_0 — начальная, а l — конечная длина образца.

Если же относить удлинение к начальной длине образца l_0, то: $d\varepsilon = \frac{dl}{l_0}$, откуда $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$.

Итак, мы имеем два различных выражения для относительной деформации. Спрашивается, какое из них следует подставлять в закон вязкости Ньютона. Мы считаем, что последовательным было бы остановиться на величине $э$.

---

* Как известно, при деформации с сохранением объема коэффициент вязкого сопротивления растяжению равен утроенному значению коэффициента вязкого сопротивления сдвигу, т. е. $\eta = 3\mu$.

Сделав этот выбор, мы должны еще установить, какими длинами нужно пользоваться при вычислении относительной остаточной деформации: нужно ли относить остаточное удлинение к полной длине (включая высокоэластическое удлинение) или к остаточной длине образца?

Поскольку речь идет о вязком течении, то нам представлялось более правильным относить бесконечно малое остаточное удлинение к остаточной длине образца в данный момент. Итак, закон вязкости Ньютона приобретает согласно всем этим замечаниям следующий вид:

$$F = \eta S \frac{1}{l} \frac{d\hat{l}}{dt}$$

или

$$\sigma = \eta \frac{d\hat{\varepsilon}}{dt},$$

где значок над буквой обозначает, что величина берется для истинного течения.

Однако, как показал анализ экспериментальных данных (приведенных в [5]), величина η не является постоянной, а возрастает приблизительно пропорционально отношению $\frac{\hat{l}}{l_0}$.

Таким образом, можно сказать, что вязкость полимера возрастает в процессе течения, и, следовательно, закон Ньютона не выполняется.

Из указанного замечания о наблюденной пропорциональности между вязкостью η и отношением $\frac{\hat{l}}{l_0}$ следует вывод о том, что величина $\eta \frac{l_0}{\hat{l}}$ должна быть константой материала. Обозначая ее через $\eta_н$ и подставляя в закон вязкости Ньютона, находим закон течения линейных полимеров:

$$F = \eta_н S \frac{1}{l_0} \frac{d\hat{l}}{dt}$$

или

$$\sigma = \eta_н \frac{d\hat{\varepsilon}}{dt},$$

где $\hat{\varepsilon} = \frac{\hat{l} - l_0}{l_0}$ и $\eta_н$ — константа материала, которую мы будем называть начальным коэффициентом вязкости или, короче, начальной вязкостью.

Это обозначение указывает на то, что введенная новая константа является отношением напряжения к скорости относительной деформации, рассчитанной на начальную длину образца, в то время как коэффициент вязкости определяется (согласно закону Ньютона) как отношение напряжения к скорости относительной деформации, рассчитанной на фактическую остаточную длину в данный момент времени.

Ясно, что обе константы совпадают между собой в первый момент течения.

Найденной закономерностью мы и будем пользоваться в дальнейшем. Так как в это выражение необходимо подставлять значение истинно необратимой деформации, то мы будем ее обозначать $\hat{\varepsilon}$, в то время как полная деформация будет обозначаться просто через ε.

Таким образом,

$$\sigma = \eta_н \frac{d\hat{\varepsilon}}{dt}.$$

Отсюда находим величину необратимой деформации:

$$\hat{\varepsilon} = \frac{1}{\eta_н} \int_0^t \sigma(t)\, dt.$$

Для проверки выполнимости этой закономерности необходимо показать, что при различных временах воздействия и величинах напряжения получаются одинаковые значения начальных коэффициентов вязкости. Если бы можно было осуществить режим течения при постоянном напряжении, то мы имели бы $\hat{\varepsilon} = \frac{1}{\eta_н} \sigma t$, и проверка свелась бы к установлению прямой пропорциональности между истинно остаточной деформацией (в расчете на первоначальную длину) и величиной напряжения и длительностью его действия.

Однако мы не имели возможности осуществить этот процесс и были вынуждены вести течение при переменном напряжении (вследствие изменения сечения при развитии высокоэластической деформации, а также самого течения).

Поэтому испытанием предположенной нами закономерности течения являлось установление прямой пропорциональности между остаточной деформацией $\hat{\varepsilon}$ и значением интеграла $\int_0^t \sigma \cdot dt$. При этом было желательно по возможности варьировать эти величины.

Для этой цели нами были выбраны два типа деформации: 1) растяжение под действием постоянного груза и 2) растяжение под действием постоянного груза (цилиндрической формы), опускающегося по мере растяжения в воду. Во втором случае вследствие действия гидростатической подъемной силы P возрастание напряжения было менее резким. Для вычисления значения $\int_0^t \sigma dt$ необходимо было знать зависимость напряжения σ от времени. Она определялась по экспериментально полученным графикам зависимости полной деформации ε от времени для каждого отдельного случая течения.

Это определение производилось следующим образом: напряжение равно отношению растягивающей силы F к фактической площади поперечного сечения S. Площадь S вследствие сохранения объема полимера при деформации связана с полной деформацией соотношением:

$$Sl = S_0 l_0,$$

где l — полная длина образца в данный момент времени,
S_0 — начальная площадь сечения и
l_0 — начальная длина образца.

Отсюда:

$$S = \frac{S_0 l_0}{l} = \frac{S_0}{\frac{l}{l_0}} = \frac{S_0}{1+\varepsilon},$$

так как

$$\frac{l}{l_0} = \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = 1 + \varepsilon.$$

Растягивающая сила F постоянна в первом случае деформации, а во втором случае убывает по закону:

$$F = F_0 - P = F_0 - \frac{\pi d^2}{4} \Delta l \rho g,$$

где d — диаметр цилиндрического груза *,
ρ — плотность воды,
g — ускорение силы тяжести,
F_0 — вес груза,
P_1 — гидростатическая подъемная сила,
или

$$F_0 - P = F_0 - \frac{\pi d^2}{4} l_0 \rho g \frac{\Delta l}{l_0} = F_0 - \frac{\pi d^2}{4} l_0 \rho g \varepsilon.$$

Следовательно, напряжения изменяются соответственно по законам

$$\sigma = \frac{F_0}{S} = \frac{F_0}{S_0}(1 + \varepsilon) = A(1 + \varepsilon) \qquad (1)$$

$$\sigma = \frac{F_0 - P}{S} = \frac{\left(F_0 - \frac{\pi d^2}{4} l_0 \rho g \varepsilon\right)}{S_0}(1 + \varepsilon) = A + (A - B)\varepsilon - B\varepsilon^2, \qquad (2)$$

где

$$A = \frac{F_0}{S_0}; \quad B = \frac{\pi d^2 l_0 \rho g}{4 S_0}.$$

Таким образом, зависимость напряжения от времени выражена через зависимость полной деформации от времени, известной из эксперимента.

Подставляя эти выражения для σ в искомый интеграл, находим соответственно

$$\eta_н \hat{\varepsilon} = \int_0^t \sigma \cdot dt = \int_0^t A(1 + \varepsilon) \cdot dt = A\left(t + \int_0^t \varepsilon(t) \cdot dt\right),$$

для первого случая, и

$$\eta_н \hat{\varepsilon} = \int_0^t \sigma \cdot dt = \int_0^t [A + (A - B)\varepsilon - B\varepsilon^2] \cdot dt =$$

$$= At + (A - B)\int_0^t \varepsilon(t) \cdot dt - B\int_0^t [\varepsilon(t)]^2 \cdot dt \text{ — для второго случая.}$$

Значения этих интегралов определялись графически при помощи планиметра. Таким образом, находились значения произведений $\eta_н \hat{\varepsilon}$ и по измеренному экспериментально значению истинно остаточной деформации вычислялись начальные коэффициенты вязкости $\eta_н$.

Критерием применимости предполагаемого нами закона течения полимеров является, естественно, постоянство значений начального коэффициента вязкости, вычисленного из различных процессов течения.

---

* В этой и дальнейших формулах не учтено влияние подъема уровня воды при погружении цилиндрического груза в воду. В нашем случае этим эффектом можно было пренебречь. Если желательно учесть подъем уровня воды, то вместо d^2 следует подставить во все формулы величину $d^2 \frac{D^2}{D^2 - d^2}$, где D—диаметр цилиндрического сосуда, содержащего воду.

Первый вариант (растяжение без гидростатического компенсатора). В этом случае имеем:

$$\eta_н \hat{\varepsilon} = \int_0^t \sigma \cdot dt = A \left(t + \int_0^t \varepsilon(t) \cdot dt \right).$$

Следовательно, необходимо вычислить значения константы A и

$$\int_0^t \varepsilon(t) \cdot dt.$$

В одном из опытов образец полиизобутилена с молекулярным весом $5{,}3 \cdot 10^6$ деформировался под действием постоянной силы $F_0 = 200$ г при температуре 15° С в течение 46 суток ($4 \cdot 10^6$ сек.).

Площадь поперечного сечения образца была $S_0 = 0{,}291$ см², а его начальная длина — $l_0 = 1$ см. Остаточная деформация $\hat{\varepsilon}$ равнялась 5,0, т. е. 500% (5 см).

Таким образом, константа A равна:

$$A = \frac{F_0}{S_0} = \frac{200981}{0{,}291} = 0{,}674 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2.$$

Для вычисления интеграла $\int_0^t \varepsilon(t) \cdot dt$ строим график зависимости полной деформации от времени (рис. 3) и определяем площадь под кривой.

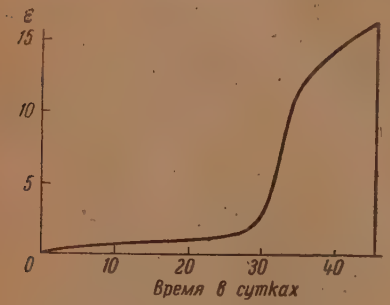


Рис. 3. График для вычисления $\int_0^t \varepsilon(t) \cdot dt$

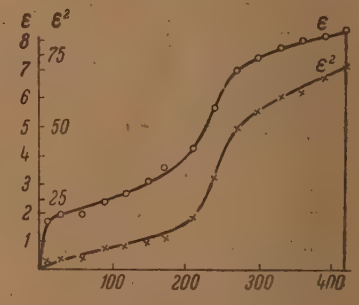


Рис. 4. Графики для вычисления $\int_0^t \varepsilon(t) \cdot dt$ и $\int_0^t \varepsilon^2(t) \cdot dt$

Учитывая влияние маштабов, находим $\int_0^{t=46c} \varepsilon(t) \cdot dt = 18 \cdot 10^6$ сек.

Подставляя это значение и найденную раньше величину константы A в основную формулу, получаем:

$$\eta_н \hat{\varepsilon} = \int_0^t \sigma \cdot dt = A \left(t + \int_0^t \varepsilon(t) \cdot dt \right) = 0{,}674 \cdot 10^6 (4 \cdot 10^6 + 18 \cdot 10^6) =$$

$$= 14{,}8 \cdot 10^{12} \text{ г/см. сек.}$$

Разделив эту величину на значения остаточной деформации ($\hat{\varepsilon} = 5{,}0$), определяем начальный коэффициент вязкости:

$$\eta_н = \frac{\int\limits_0^t \sigma \cdot dt}{\hat{\varepsilon}} = \frac{14{,}8 \cdot 10^{12}}{5} \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ г/см. сек.}$$

Второй вариант (растяжение с гидростатическим компенсатором). Имеем:

$$\eta_н \hat{\varepsilon} = \int\limits_0^t \sigma \cdot dt = At + (A - B) \int\limits_0^t \varepsilon(t)\, dt - B \int\limits_0^t [\varepsilon(t)]^2 \cdot dt.$$

Таким образом, нам необходимо вычислить значения констант A и B, а также обоих интегралов.

Так, например, образец полиизобутилена с молекулярным весом $5{,}3 \cdot 10^6$ деформировался при температуре в 15° С в течение 420 мин. Остаточная деформация была 10% (т. е. 1 мм).

Приложенная сила (вес цилиндра) F_0 была равна 835 г, диаметр цилиндрического груза $d = 4$ см, площадь поперечного сечения образца $S_0 = 0{,}293$ см², начальная длина образца $l_0 = 1$ см.

Принимая плотность воды ρ за единицу, получаем значения констант A и B:

$$A = \frac{F_0}{S_0} = \frac{835.981}{0{,}293} = 2{,}8 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2,$$

$$B = \frac{\pi d^2 \cdot l_0 \rho g}{4 S_0} = \frac{3{,}14 \cdot 4^2 \cdot 1 \cdot 1.980}{4 \cdot 0{,}293} = 4{,}2 \cdot 10^4 \text{ дин/см}^2.$$

Значение интегралов определяем графически. Для этого по экспериментальным данным строим графики зависимости полной деформации и ее квадрата от времени [т. е. $\varepsilon(t)$ и $\varepsilon^2(t)$]. На рис. 4 приведены эти графики.

Определив величины площадей, ограниченных этими кривыми, осью абсцисс и вертикальной прямой, пересекающей ось абсцисс в точке $t = 420$ минут (полное время течения), необходимо умножить найденные площади на множители, учитывающие принятые на графиках масштабы единиц.

Таким образом находим:

$$\int\limits_0^{t=420'} \varepsilon(t) \cdot dt = 12{,}5 \cdot 10^4 \text{ сек.}$$

$$\int\limits_0^{t=420'} [\varepsilon(t)]^2 \cdot dt = 79 \cdot 10^4 \text{ сек.}$$

Итак, все необходимые величины найдены.

Подставляем их в основную формулу:

$$\eta_н \hat{\varepsilon} = \int\limits_0^t \sigma \cdot dt = At + (A - B) \int\limits_0^t \varepsilon(t) \cdot dt - B \int\limits_0^t [\varepsilon(t)]^2 \cdot dt =$$

$$= 2{,}8 \cdot 10^6 \cdot 25\,200 + (2{,}8 \cdot 10^6 - 4{,}2 \cdot 10^4) \cdot 12{,}5 \cdot 10^4 - 4{,}2 \cdot 10^4 \cdot 79 \cdot 10^4 =$$

$$= 38 \cdot 10^{10} \text{ г/см} \cdot \text{сек.}$$

Деля эту величину на значение $\hat{\varepsilon}$, равное 0,1 (10%), находим начальный коэффициент вязкости

$$\eta_н = \frac{\int_0^t \sigma \cdot dt}{\hat{\varepsilon}} = \frac{38 \cdot 10^{10}}{0,1} = 3,8 \cdot 10^{12} \text{ г/см} \cdot \text{сек.}$$

Выводы

1. В результате разработанного метода для деформации растяжения полиизобутиленов разных молекулярных весов при различных температурах и временах действия силы, можно осуществлять процесс истинного течения полимеров.

2. Разделение полной высокоэластической деформации на обратимую и необратимую часть может быть осуществлено, если образцы будут сокращаться длительное время при высоких температурах.

3. Дан метод расчета, позволяющий вычислить значения коэффициентов вязкости по экспериментально определенной зависимости деформации от времени при постоянной или переменной силе.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория коллоидной химии
Москва

Поступила
10.VII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. хим., **23**, 530, 1949.
2. P. Flory, Journ. Am. Chem. Soc., **62**, 1057, 1940.
3. W. Kauzmann a. H. Eyring, Journ. Am. Chem. Soc., **62**, 3113, 1940.
4. A. Wildshut, Technological and Physical Investigations on Natural and Synthetic Rubbers, Ch. V., p. 112, 1946.
5. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. хим., **23**, 551, 1949.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

В. А. Каргин и Т. И. Соголова

Как было нами показано в первой работе [1], аморфный линейный полимер может находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Температурная область перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее зависит от молекулярного веса и смещается по мере увеличения молекулярного веса к более высоким температурам.

Во второй работе [2] нами был разработан метод, позволяющий изучать процесс истинного течения в полимерах.

В настоящей работе на примере полиизобутилена мы выясняем общие закономерности процессов течения в полимерах и устанавливаем зависимость необратимой (пластической) деформации от молекулярного веса и температуры.

Применяя метод, изложенный в предыдущей работе [2], мы исследовали полиизобутилены с молекулярным весом (по Флори) $5{,}3 \cdot 10^6$; $3{,}5 \cdot 10^6$ и $1{,}6 \cdot 10^6$.

Ниже в таблицах и на рис. 1, 2, 3 приводятся результаты наших исследований.

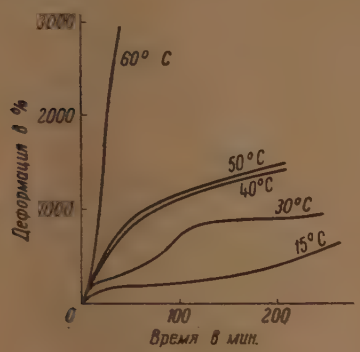


Рис. 1. Зависимость величины деформации полиизобутилена (мол. вес. $5{,}3 \cdot 10^6$) от времени при различных температурах

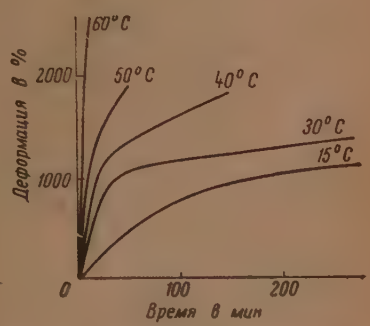


Рис. 2. Зависимость величины деформации полиизобутилена (мол. вес $3{,}5 \cdot 10^6$) от времени при различных температурах

Вязкое течение

В табл. 1, 2 и 3 представлены данные по течению полиизобутиленов различных молекулярных весов. Течение осуществлялось двумя ранее упомянутыми методами [2].

В опытах, в которых указаны значения обеих констант A и B, при растяжении приложенная сила убывала (при помощи гидростатического компенсатора); в опытах, в которых значение константы B не дано, во время всего процесса течения сила оставалась постоянной. Деформация поли-

Таблица 1

Данные по течению* полиизобутилена (мол. вес 5,3 · 10⁶)

№ опыта	Температура в °С	Нач. площ. поперечн. сечения S_0 в см²	Длительность течения (ч—часы; м—мин.)	Значения константы $A \cdot 10^{-6}$ (начальн. напряж.) в дин/см²	Значения константы $B \cdot 10^{-6}$ в дин/см²	$\int_0^t \sigma \cdot dt \cdot 10^{-12} = \eta_H \hat{\varepsilon} \cdot 10^{-12}$ г/см · сек	Остаточная деформация $\hat{\varepsilon}$ (отнесенная к начальной длине)	Нач. коэфф. вязкости $\eta_H \cdot 10^{-12}$ г/см. сек.
1	15	0,293	7 ч	2,8	4,2	0,38	0,1	3,8
2	15	0,290	7 ч	2,82	4,25	0,433	0,2	2,2
3	15	0,291	1 104 ч	0,674	—	14,8	5,0	3,0
4	15	0,294	1 128 ч	0,667	—	10,3	4,2	2,5
5	30	0,348	7 ч	2,35	3,54	0,518	0,6	0,86
6	30	0,334	7 ч	2,45	3,68	0,471	0,5	0,94
7	30	0,332	8,8 ч	2,47	3,71	0,659	0,7	0,94
8	30	0,327	8,8 ч	2,5	3,76	0,723	0,95	0,76
9	40	0,301	7 ч	2,72	4,08	0,758	1,6	0,47
10	40	0,303	7 ч	2,7	4,06	0,722	2,0	0,36
11	50	0,321	4,25 ч	2,55	3,84	0,388	2,2	0,18
12	50	0,286	4,50 ч	2,86	4,30	0,515	1,9	0,27
13	60	0,293	31 м	2,8	4,20	0,653	4,0	0,016
14	60	0,295	37 м	2,78	4,17	0,614	3,6	0,017
15	60	0,311	40 м	1,86	2,23	0,019	0,9	0,021
16	60	0,303	40 м	2,7	4,07	0,072	3,5	0,021

* В этой таблице, а также в табл. 2 и 3, отсутствие значения константы B означает, что растяжение производилось без гидростатического компенсатора.

Таблица 2

Данные по течению полиизобутилена (мол. вес 3,5 · 10⁶)

№ опыта	Температура в ° С	Нач. площадь поперечн. сечения S_0 в см²	Длительность течения (ч—часы; м—мин.)	Значения константы $A \cdot 10^{-6}$ (начальн. напряж.) в дин/см²	Значения константы $B \cdot 10^{-4}$ в дин/см²	$\int_0^t \sigma \cdot dt \cdot 10^{-10} = \eta_H \hat{\varepsilon} \cdot 10^{-10}$ в г/см · сек.	Остаточная деформация $\hat{\varepsilon}$ (отнесенная к начальной длине)	Нач. коэфф. вязкости $\eta_H \cdot 10^{-11}$ в г/см. сек.
17	15	0,322	7 ч	2,54	3,82	58,7	0,5	12
18	15	0,321	7,1 ч	2,55	3,83	56,1	0,4	14
19	15	0,323	27,5 ч	2,53	3,81	215	1,4	15
20	15	0,290	336 ч	0,675	—	533	3,7	14
21	15	0,290	336 ч	0,675	—	628	4,9	13
22	15	0,287	336 ч	0,683	—	510	3,6	14
23	15	0,286	336 ч	0,685	—	560	4,2	13
24	15	0,286	336 ч	0,685	—	726	4,6	16
25	15	0,314	408 ч	0,625	—	807	6,4	13
26	15	0,325	456 ч	0,603	—	1 120	6,5	17
27	15	0,316	480 ч	0,620	—	1 215	6,8	18
28	15	0,315	480 ч	0,622	—	1 310	7,4	18
29	30	0,318	6,9 ч	2,57	3,87	70,1	1,3	5,4
30	30	0,313	7 ч	2,61	3,93	73,7	1,3	5,7
31	30	0,312	7 ч	2,62	3,94	76,3	1,4	5,5
32	40	0,313	2,5 ч	2,61	3,93	27,2	1,5	1,8
33	40	0,301	2,5 ч	2,72	4,08	28,0	1,8	1,6
34	50	0,313	50 м	2,61	3,93	9,01	2,2	0,41
35	50	0,309	50 м	2,65	3,98	9,53	2,2	0,43
36	60	0,340	8 м	2,41	3,62	1,09	2,3	0,047
37	60	0,319	9 м	2,56	3,86	1,18	2,0	0,059
38	60	0,312	9,5 м	2,62	3,94	1,65	2,0	0,083
39	60	0,317	10,5 м	2 58	3,88	1,59	2,2	0,072
40	60	0,337	11 м	2,43	3,65	1,76	2,5	0,070
41*	60	0,333	9 м	2,46	11,1	0,566	1,2	0,047
42*	60	0,336	10 м	2,44	11,0	0,676	1,2	0,056

* В опытах 41 и 42 начальная длина образцов 3 см.

Таблица 3

Данные по течению полиизобутилена (мол. вес 1,6 · 10⁶)

№ опыта	Температура в °С	Начальная площадь поперечного сечения S_0 в см²	Длительность течения (ч—часы; м—мин.)	Значения константы $A \cdot 10^{-6}$ (нач. напряжен.) в дин/см²	Значения константы $B \cdot 10^{-6}$ в дин/см²	$\int_0^t \sigma \cdot dt \cdot 10^{-10} = \eta_H \hat{\varepsilon} \cdot 10^{-10}$ в г/см. сек.	Остат. деформ. $\hat{\varepsilon}$ (отнесенная к начальной длине)	Начальн. коэфф. вязкости $\eta_H \cdot 10^{-10}$ в г/см. сек.
43	15	0,278	5,8 ч	2,94	4,42	74,1	1,2	62
44	15	0,267	7 ч	3,06	4,60	92	1,4	66
45	15	0,312	101 ч	0,628	—	107	2,7	40
46	15	0,310	151,5 ч	0,633	—	218	3,8	57
47	15	0,306	151,5 ч	0,640	—	202	3,4	59
48	15	0,315	152 ч	0,622	—	320	5,7	56
49	15	0,315	152 ч	0,622	—	350	6,1	57
50	30	0,315	6,5 ч	2,60	3,91	91	4,3	21
51	30	0,281	6,7 ч	2,91	4,38	111	4,2	26
52	40	0,318	40 м	2,57	3,87	7,51	2,2	3,4
53	40	0,270	40 м	3,03	4,55	9,9	2,2	4,5
54	50	0,278	9 м	2,92	4,43	1,81	1,8	1,0
55	50	0,272	10 м	3,03	4,55	2,10	2,0	1,1
56	60	0,261	1,5 м	3,14	4,71	0,271	3,0	0,09
57	60	0,258	2 м	3,17	4,77	0,47	3,4	0,14

меров производилась изотермически при пяти значениях температуры. При этом варьировались длительность действия сил и их величина. В ряде случаев длительность течения определялась прочностью образцов. Так, например, даже в опытах с применением гидростатического компенсатора при повышении температуры скорость развития высокоэластической деформации сильно возрастала, вследствие чего происходило быстрое нарастание напряжения, и через короткое время образцы разрушались.

Поэтому длительность опытов уменьшалась с 7 час. при $t = +15°$ С до 1,5 минут при $t = +60°$ С.

Для проведения опытов нами было подобрано такое начальное напряжение, которое вызывало значительное течение, как при низких, так и при высоких температурах.

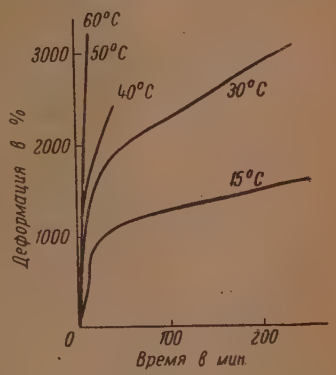


Рис. 3. Зависимость величины деформации полиизобутилена (мол. вес 1,6·10⁶) от времени при различных температурах

Проанализируем полученные значения начальных коэффициентов вязкости. Рассмотрим значения, полученные для различных времен течения при прочих равных условиях. Сравнивая между собой № 17, 18 и 19, мы видим, что значения начальных вязкостей равны (в пределах точности эксперимента). Тот же вывод следует из сравнения вязкостей для опытов 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 и 28.

Обращаясь к данным для других молекулярных весов, видим, что и там начальный коэффициент вязкости не зависит от длительности течения (см. напр. 43 и 44 или 5, 6, 7, 8).

Проверим, что деформации следует рассчитывать по отношению к начальной длине.

Опыты 41 и 42, в отличие от всех остальных, произведены при утроенной начальной длине ($l_0 = 3$ см). Как мы видим, и в этом случае получается совпадающее значение начального коэффициента вязкости, если только отнести остаточное удлинение к начальной длине.

Таким образом, в этом отношении закон течения полимеров выполняется.

Проверим отсутствие влияния напряжения на значение начальной вязкости. Опыты № 15 и 16, относящиеся к различным напряжениям при прочих равных условиях, показывают, что начальная вязкость не зависит от напряжения. К сожалению, мы не имеем более широкого интервала напряжений и не можем поэтому непосредственно показать, что этот вывод полностью подтверждается. Однако косвенное доказательство имеется. Действительно в случае переменных напряжений из предполагаемого закона течения полимеров вытекает требование, чтобы начальные коэффициенты вязкости были не зависимы от значения $\int_0^t \sigma \cdot dt$.

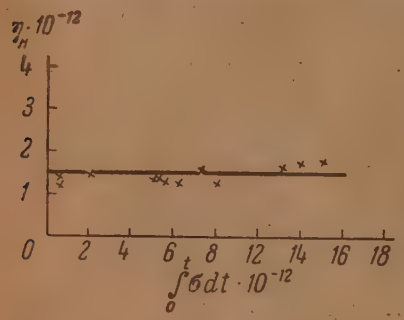


Рис. 4. Зависимость $\eta_н$ от $\int_0^t \sigma \cdot dt$ (мол. вес $3{,}5 \cdot 10^6$; 15° С)

В наших таблицах эта величина изменяется при некоторых температурах в весьма широких пределах, не влияя при этом на значение начального коэффициента вязкости (см., например, рис. 4).

Таким образом, это основное требование предполагаемого закона течения полимеров удовлетворяется. Отсюда следует, что начальный коэффициент вязкости должен быть не зависим от напряжения.

Следовательно, можно утверждать, что начальный коэффициент вязкости действительно является константой материала, т. е. не зависит от длительности течения при постоянном начальном напряжении, от величины напряжения при постоянной длительности течения, от размеров образца и от значения $\int_0^t \sigma \cdot dt$ при переменных напряжениях.

Итак, во всей исследованной нами области значений времен и напряжений практически полностью применим указанный выше закон течения полимера.

На основании изложенного мы считаем возможным принять начальный коэффициент вязкости за механическую характеристику полимера. Некоторые колебания значения начальной вязкости обусловлены не режимом течения (ср. опыты 17, 18, 19, проведенные на одном режиме течения, с опытами от 20 по 28, проведенными на другом режиме течения), а недостаточной однородностью самого полимера.

В табл. 4 приведены средние значения коэффициентов вязкости для каждого молекулярного веса и температуры.

Из представленных данных видно, что вязкость существенно зависит от молекулярного веса и может быть при данной температуре однозначно с ним связана.

Чем выше молекулярный вес полиизобутилена, тем больше значения начальных коэффициентов вязкости.

У полимера с молекулярным весом $5{,}3 \cdot 10^6$ начальный коэффициент вязкости при 15° С имеет величину порядка $0{,}3 \cdot 10^{13} \frac{г}{см.\ сек.}$. Такие высокие значения начальной вязкости обусловливают чрезвычайно малую подвижность цепных молекул в целом. Поэтому текучесть крайне мала, и можно сказать, что полимер по этому признаку (по текучести) приближается к стеклообразному состоянию.

Таблица 4

Зависимость начального коэффициента вязкости полиизобутилена от молекулярного веса и температуры

t° C	Абс. температура, T	1/T	Мол. вес. 5,3 · 10⁶		Мол. вес 3,5 · 10⁶		Мол. вес 1,6 · 10⁶	
			Нач. вязкость $\eta_н$ в $\frac{г}{см.\ сек.}$	lg $\eta_н$	Нач. вязкость $\eta_н$ в $\frac{г}{см.\ сек.}$	lg $\eta_н$	Нач. вязкость $\eta_н$ в $\frac{г}{см.\ сек.}$	lg $\eta_н$
15	288	0,00347	$2,9 \cdot 10^{12}$	12,462	$1,5 \cdot 10^{12}$	12,176	$0,57 \cdot 10^{12}$	11,756
30	303	0,00330	$0,88 \cdot 10^{12}$	11,944	$0,55 \cdot 10^{12}$	11,740	$0,24 \cdot 10^{12}$	11,380
40	313	0,00319	$0,42 \cdot 10^{12}$	11,623	$0,17 \cdot 10^{12}$	11,230	$0,04 \cdot 10^{12}$	10,602
50	323	0,00310	$0,23 \cdot 10^{12}$	11,362	$0,042 \cdot 10^{12}$	10,623	$0,01 \cdot 10^{12}$	10,000
60	333	0,00300	$0,019 \cdot 10^{12}$	10,279	$0,0062 \cdot 10^{12}$	9,792	$0,0012 \cdot 10^{12}$	9,079

То, что в полимере все же сохраняется возможность высокоэластической деформации, обусловлено только подвижностью звеньев, которые при этом перемещаются почти свободно. Отсюда становится понятным, что дальнейшее повышение молекулярного веса полимера вследствие чрезвычайно большого увеличения начальной вязкости должно привести практически к полной потере текучести при данных температурах. Таким образом, в этом отношении действие повышения молекулярного веса аналогично действию вулканизации.

Из табл. 4 видно, что вязкость полимеров чрезвычайно сильно падает при повышении температуры. Следовательно, при понижении температуры текучесть будет резко убывать. Именно этим и объясняется давно замеченное рядом исследователей «вулканизующее» действие низких температур. На рис. 5 представлены данные табл. 4. Мы видим, что кривые для разных молекулярных весов идут параллельно друг другу. Следовательно, температурная зависимость начального коэффициента вязкости для всех исследованных молекулярных весов одна и та же.

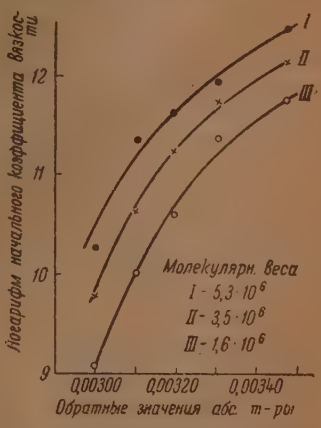


Рис. 5. Зависимость начального коэффициента вязкости $\eta_н$ от температуры

Отсюда следует вывод, что, в согласии с Флори [3], а также с Кауцманом и Эйрингом [4], механизм течения полимеров является единым независимо от молекулярного веса.

Общий интересный вывод из представленных таблиц заключается в том, что доказано существование истинного вязкого течения полимеров, подчиняющегося в первом приближении закону:

$$\sigma = \eta_н \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dt}.$$

Кроме того, установлено, что определенный отсюда начальный коэффициент вязкости полимеров однозначно связан с молекулярным весом (при данной температуре), и поэтому может быть использован для оценки последнего.

Таким образом, доказана прямая связь между молекулярным весом линейного полимера и его способностью к течению в обычном (нерастворенном) состоянии.

Область перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее

Выше нами было показано, что температура появления текучести полимера зависит от его молекулярного веса. Кроме того, удалось установить, что течение полимера в случае, если оно является истинным, подчиняется простой закономерности, и что при постоянном напряжении остаточная деформация $\hat{\varepsilon}$ равна $\frac{\sigma t}{\eta_н}$.

Поэтому можно утверждать, что текучесть полимера заметна либо когда мала его вязкость, либо когда велико напряжение, либо когда время действия сил продолжительно.

Таким образом, становится ясным, что появление текучести зависит от многих факторов. Поскольку вязкость полимера возрастает с молекулярным весом и убывает при повышении температуры, то очевидно, что уменьшение текучести при увеличении молекулярного веса всегда может быть скомпенсировано повышением температуры. Поэтому при постоянных силах и временах наблюдения, как это и было в наших эксперементах, при повышении молекулярного веса температура текучести T_f возрастает. Ясно, что при прочих равных условиях T_f будет тем ниже, чем дольше время наблюдения и чем больше действующее напряжение.

Действительно, эти явления были нами наблюдены. Если сравнивать данные по течению полимеров на частотном приборе Александрова — Гаева с данными по течению, полученными на динамометрических весах, то оказывается, что вследствие большего усилия, которое испытывает образец на частотном приборе, определенная при его помощи температура текучести T_f смещена на 30—60° С ниже, по сравнению с T_f, определенной на динамометрических весах. Например, у полиизобутилена с молекулярным весом $5{,}3 \cdot 10^6$ при испытаниях на частотном приборе процесс истинного течения начинался при 130—140° С, в то время как на динамометрических весах при температурах выше 200° С мы не могли еще его обнаружить.

Мы объясняем это малостью напряжения и кратковременностью его действия на образцы, исследуемые на динамометрических весах.

Если перейти к опытам по исследованию медленных процессов течения при растяжении, то, как мы показали выше, температура текучести при больших временах, либо при больших начальных напряжениях, может быть смещена вниз к температурам ниже 15° С. Так, например, полимер (молекулярный вес $5{,}3 \cdot 10^6$), в котором на динамометрических весах нельзя было заметить процесс течения даже при 200° С, обнаруживает процесс истинного течения в условиях более низких температур, но под влиянием больших времен и напряжений.

Если рассмотреть зависимость деформации полимеров от времени (через 3 мин. и через 10 мин. после начала опыта) при различных температурах, то (см. рис. 6, 7 и 8) видно, как снижается температура текучести T_f по мере увеличения длительности опыта, а также по мере уменьшения молекулярного веса полимера.

На основании указанных выше фактов можно сделать вывод, что у аморфных полимеров нет определенной температуры перехода из области высокоэластического состояния в вязкотекучее и что эта условная температура, так же как и температура застеклования, определяется не только природой вещества, но и режимом деформации, а следовательно, и методом измерения.

Существенным отличием T_g от T_f для линейных полимеров является то, что значение T_g, начиная с определенных величин молекулярного веса, остается постоянным (не зависящим от молекулярного веса полимера), в то время как T_f непрерывно смещается к более высоким температурам по мере роста молекулярного веса.

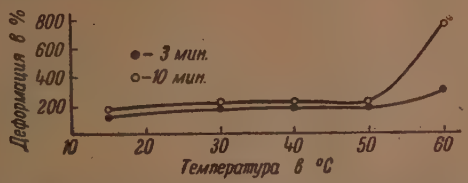


Рис. 6. Зависимость деформации от температуры при различных временах действия силы (мол. вес $5{,}3 \cdot 10^6$)

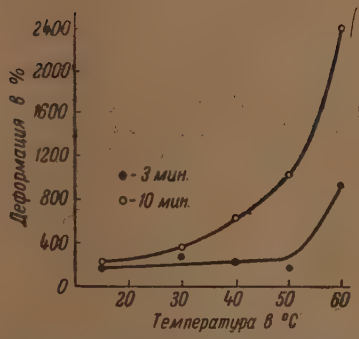


Рис. 7. Зависимость деформации от температуры при различных временах действия силы (мол. вес. $3{,}5 \cdot 10^6$)

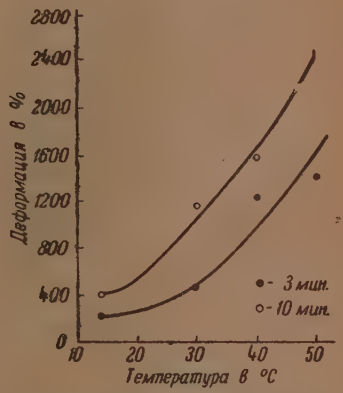


Рис. 8. Зависимость деформации от температуры при различных временах действия силы (мол. вес $1{,}6 \cdot 10^6$)

Нестационарный характер течения полимеров

Если рассмотреть развитие деформации полимера во времени, то нужно отметить, что такое «течение» полимера является нестационарным.

Действительно, при действии какой-либо внешней силы на линейный полимер в нем развиваются одновременно как высокоэластические, так и остаточные деформации, которые выделить в чистом виде при кинетическом рассмотрении развития деформации не представляется возможным. Для разделения деформации линейных полимеров на релаксационно-упругие и истинно-остаточные мы применили метод, который уже был изложен нами при изучении процессов истинного течения полимера. До сих пор мы старались исключить высоэластическую деформацию (давая возможность полимеру при высоких температурах и больших временах полностью отрелаксировать, т. е. дойти до изотропного нового равновесного состояния и приобрести размеры, соответствующие новой измененной форме) и исследовали только условия, влияющие на развитие остаточных деформаций. В настоящем разделе работы нам хотелось бы несколько остановиться на самом процессе развития высокоэластической деформации.

Если рассмотреть кривые, представленные на рис. 1, 2 и 3, то величина развивающейся полной деформации (для всех исследованных молекуляр-

ных весов) при прочих равных условиях растет с повышением температуры. Полные величины деформации у полимеров сильно варьируют в зависимости от температуры, нагрузки и молекулярного веса.

Следует, однако, учесть, что в процессе развития высокоэластической деформации одновременно развивается и необратимая, которая в конце опыта может достигать величины 200—400% и выше. Поэтому расчет высокоэластической деформации нужно производить не по отношению к начальной длине образца, а по отношению к той длине, которую образец приобрел вследствие необратимого течения. При таком подсчете значения развивающейся высокоэластической деформации становятся достаточно близкими. Это показано на рис. 9, где величина эластической деформации вычислена по отношению к окончательной остаточной длине образца.

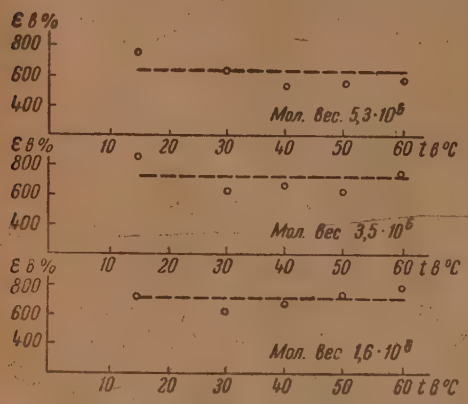


Рис. 9. Зависимость фактической высокоэластической деформации (ε) от температуры

Отсюда следует, что хотя, как это видно на рис. 1, 2 и 3, скорость развития высокоэластических деформаций возрастает с температурой, тем не менее самая величина ее колеблется в узких пределах.

Параллельно нами проводились опыты по развитию высокоэластической деформации при условии действия постоянной силы. Эти опыты велись при температуре 15° С. На полимер с молекулярным весом $5{,}3 \cdot 10^6$ действовали три различных по величине напряжения: 1,8; 1,2 и 0,6 кг/см² начального сечения.

При этом оказалось, что полная величина деформации колебалась от 1200 до 2000%, не обнаруживая какой-либо связи с величиной приложенного напряжения. Однако во всех случаях время развития деформации по мере уменьшения силы значительно возрастало (рис. 10, на котором представлены характерные кривые).

Действительно, в случае меньших сил (порядка 0,6 кг/см²) развитие деформации вначале шло медленно, т. е. деформация не увеличивалась заметно в течение 40 дней и даже большего периода времени, а затем за несколько дней она достигала тех же значений, как и в случае действия больших сил.

Если рассмотреть длительное действие малых сил на образцы полиизобутиленов различных молекулярных весов ($5{,}3 \cdot 10^6$; $3{,}5 \cdot 10^6$; $1{,}6 \cdot 10^6$), то получается, что полная деформация развивается тем раньше, чем ниже молекулярный вес (рис. 11), что связано, по нашему мнению, с тем, что значения начального коэффициента вязкости уменьшаются при понижении молекулярного веса.

Характерная особенность процесса течения при воздействии малых сил та, что длительность деформации может быть увеличена в десятки раз.

Эта большая длительность деформации обусловлена тем, что действующие напряжения малы и поэтому не вызывают больших эластических удлинений.

Малое изменение длины приводит к тому, что действующее напряжение в течение длительного времени остается малым. Когда же с течением времени успевает развиться достаточно высокая полная деформация (высокоэластическая и остаточная), то вследствие уменьшения сечения напряже-

ние не может считаться малым и дальнейшая деформация полимера развивается так, как это бывает при приложении больших усилий (рис. 11).

Такой характер деформации, естественно, приводит к тому, что при малых начальных усилиях удается получить большие значения истинно остаточных деформаций, чем в случае больших усилий. Действительно, в то время как при больших усилиях нам не удавалось получить (даже

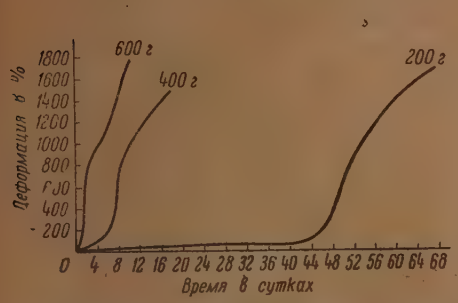


Рис. 10. Зависимость деформации полиизобутилена (мол. вес $5{,}3 \cdot 10^6$) при 15° С от величины усилия

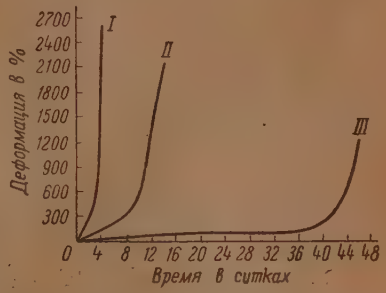


Рис. 11. Зависимость деформации полиизобутилена при 15° С (усилие 200 г) от молекулярного веса; *I* — мол. вес $1{,}6 \cdot 10^6$, *II* — мол. вес $3{,}5 \cdot 10^6$, *III* — мол. вес $5{,}3 \cdot 10^6$

доводя образец почти до разрыва) остаточные деформации выше 400%, при малых усилиях и больших временах течения остаточные деформации достигали 800%.

Таким образом, если желательно получить большую остаточную деформацию, то следует проводить опыты при возможно меньших усилиях и бо́льших временах их действия.

Из изложенного следует, что кривая зависимости полной деформации от времени может принимать чрезвычайно разнообразные формы в зависимости от напряжений, температуры, времени воздействия, молекулярного веса и других факторов.

Именно этим определяется сложность явления деформации полимера.

Одновременное развитие необратимых и эластических деформаций, сопровождающееся релаксационным процессом, не позволяет установить простое выражение для зависимости полной деформации от времени.

Попытка характеристики материала модулем упругости, т. е. рассмотрение его как эластического, не достигает успеха, поскольку развивается необратимый процесс течения, что приводит к неоднозначности, а также вследствие релаксационных явлений, обусловливающих зависимость модуля от времени.

Попытка характеристики полимера коэффициентом вязкости, т. е. рассмотрение его как ньютоновской жидкости, также неудачна, поскольку развивающаяся эластическая деформация, сопровождающаяся релаксационными явлениями, также приводит к зависимости коэффициента вязкости от условий деформаций.

Нам представляется, что одно из возможных решений этого вопроса — это отдельное рассмотрение обратимых и необратимых частей полной деформации. В этом случае, как мы показали, необратимая часть деформации подчиняется простому соотношению, и входящая в это соотношение константа, названная нами начальным коэффициентом вязкости, действительно является характеристикой необратимого течения полимеров.

Интересно отметить, что при рассмотрении необратимого течения полимера как течения ньютоновской жидкости, оказывается, что ньюто-

новский коэффициент вязкости в процессе течения возрастает. Это видно из рассмотрения найденной нами закономерности. Действительно, из

$$\sigma = \eta_{н} \frac{1}{l_0} \frac{d\hat{l}}{dt}$$

следует

$$\sigma = \eta_{н} \frac{\hat{l}}{l_0} \cdot \frac{1}{\hat{l}} \frac{d\hat{l}}{dt}.$$

Поскольку мы показали, что $\eta_{н}$ есть константа, то ясно, что величина $\eta_{н} \frac{\hat{l}}{l_0}$, являющаяся ньютоновской вязкостью, растет по мере увеличения истинно-остаточной длины образца l.

Мы полагаем, что обратимая (высокоэластическая) часть деформации может быть легче исследована, если ее выделить из полной деформации. Однако в этой работе мы не ставим перед собой такой задачи.

Возвращаясь к рассмотрению полной деформации, считаем необходимым подчеркнуть еще раз, что обратимые и необратимые деформации, развиваясь одновременно, не могут быть разделены до тех пор, пока не закончатся релаксационные процессы. Только в этом случае может установиться стационарное течение полимера, подчиняющееся обнаруженной нами закономерности. Во всех остальных случаях течение имеет нестационарный характер и разделение необратимой и обратимой частей деформации может быть произведено лишь в конце деформации путем приведения образца к полному равновесию при отсутствии действия деформирующих сил.

Обсуждение результатов

Легко понять, что большие цепные молекулы могут перемещаться лишь диффузионным путем. Действительно, для перемещения каждого звена цепи необходимо совершить активационную работу, которая по Эйрингу равна от $^1/_3$ до $^1/_4$ теплоты испарения. Если мы будем перемещать звенья полимера одновременно, то активационная работа будет суммироваться, и при возрастании длины цепи мы быстро получим громадные величины теплот активации вязкого течения.

Даже для углеводородов теплота активации составляет не менее 0,5 калории на звено. Поэтому ясно, что передвигаться могут лишь отдельные участки цепи, но не вся цепь полимера одновременно. Следовательно, перемещение цепи осуществляется путем последовательного перемещения его участков или диффузией всей цепи, при которой внешние силы создают направленность перемещений. Но диффузия цепи осуществляется как переход от одной конфигурации к другой. Следовательно, чем большее количество конфигураций может осуществлять цепь заданной длины, тем быстрее она будет диффундировать. Это соответствует состоянию свободной цепи, осуществляющей всевозможные конфигурации.

Наоборот, выпрямленная внешней силой цепь вообще не может диффундировать, так как прямая цепь осуществляется лишь одной конфигурацией. Следовательно, по мере выпрямления цепи и уменьшения числа конфигураций, которые она может осуществлять, цепь постепенно будет терять способность диффундировать, а следовательно, и способность к перемещению в окружающей среде.

Можно сказать, что самое перемещение цепи, неизбежно сопровождающееся выпрямлением, осуществляется за счет обеднения ее конфигурационного набора.

Экспериментальные исследования процесса течения в широких пределах сил и деформаций показали, что течение полиизобутилена подчиняется своеобразному закону

$$\sigma = \eta_{н} \frac{1}{l_0} \frac{d\hat{l}}{dt} .$$

Отличие его от обычного закона Ньютона заключается в том, что в это выражение входит не длина образца в каждый данный момент измерения, а начальная длина образца.

Совершенно очевидно, что если бы структура образца по прошествии некоторого времени течения не отличалась от исходной структуры, то приращение длины образца было бы всегда пропорционально его длине в данный момент времени. Действительно, отсутствие изменения структуры при течении означало бы, что кусок, удлинившийся вследствие течения вдвое, ничем не отличается от исходного образца, только вырезанного с вдвое меньшим сечением и вдвое большей длиной.

Найденный экспериментальный закон вязкости указывает, что приращение длины пропорционально длине исходного образца, что несомненно свидетельствует о структурных изменениях, приводящих к возрастанию вязкости полимера по мере его течения.

Этим структурным изменением является выпрямление цепей полимера, в той или иной мере неизбежное при любой деформации и приводящее соответственно к повышению вязкости по указанной выше причине.

Мы снова видим, что особенности процесса течения связаны с основным отличием полимерных молекул — их деформируемостью.

Самое перемещение таких больших молекул возможно вследствие их гибкости, но для того чтобы осуществлять течение или вообще любую деформацию полимера, мы должны приложить внешние силы, которые будут изменять конфигурацию цепей.

Таким образом, изменение формы молекул, а следовательно, и вязкости, в самом процессе течения непосредственно связаны с гибкостью молекул и высокоэластическими свойствами полимеров.

Можно предположить, что свойство полимеров повышать вязкость по мере течения является причиной способности полимерных веществ вытягиваться в тонкие нити в изотермических условиях.

Любой материал способен вытягиваться в тонкие нити лишь в том случае, когда утончение нити приводит к увеличению ее вязкости и прочности. Тогда тонкие части не разрываются и происходит растяжение толстых частей. Если же тонкий участок вытягиваемой нити не будет отличаться по своим свойствам от других участков, то нить разорвется вследствие возрастания напряжения, вызванного уменьшением сечения нити в тонком месте.

При вытягивании нити из стекол и расплавов низкомолекулярных веществ такое упрочнение тонких мест происходит вследствие их быстрого охлаждения. Однако известно, что получить нить из низкомолекулярных жидкостей любой вязкости в изотермических условиях нельзя. Этой способностью обладают лишь полимеры и их растворы, причем в этом случае возрастание вязкости должно быть связано с описанными нами явлениями. В частности, можно высказать предположение, что так называемая прядомость растворов или способность их образовать нити связана с тем же законом вязкости. В этом случае условия прядомости должны определяться переходом от ньютоновских растворов к системам описанного выше типа.

Последней стадией структурных превращений полимеров при деформации является, конечно, кристаллизация. Однако в данной работе мы не рассматривали явлений, связанных с переходом полимеров в кристаллическую фазу, хотя несомненно, что второй изгиб кривых (деформация —

время) связан с кристаллизацией полимеров. Все данные, приведенные в работе, взяты ниже этих областей и относятся к аморфному состоянию полимеров.

Процессы, связанные с изменением формы цепей при течении полимеров, особенно заметны при исследовании релаксационных процессов в образцах, подвергавшихся течению. Как известно, полиизобутилен является каучукоподобным полимером, быстро возвращающимся после деформации к исходным размерам. Однако если подвергнуть полиизобутилен процессу течения, а затем наблюдать процесс сокращения такого образца, то видно, что он сокращается медленно и сохраняет анизотропию в течение весьма длительного времени.

В итоге всей работы можно еще раз подчеркнуть, что размеры и гибкость цепных молекул являются основными величинами, определяющими как температурную область высокоэластического состояния, так и особенности вязкого течения полиизобутиленов.

Выводы

1. Изучено течение полиизобутилена в широком интервале напряжений и деформаций, при этом показано, что температура текучести T_f зависит от величины напряжений и скорости деформаций, так же как и температура застеклования T_g.

Отличие T_f состоит в том, что она зависит еще от молекулярного веса полиизобутилена.

2. Исследование процесса течения показало, что течение полимера происходит по следующему закону:

$$\sigma = \eta_{\text{н}} \frac{1}{l_0} \frac{d\hat{l}}{dt},$$

что указывает на изменение структуры полимера в процессе его течения.

3. Высказано предположение, что причиной возрастания вязкости в процессе течения является выпрямление цепей высокополимеров, вызывающее уменьшение скорости диффузии, а следсвательно, и перемещения цепи. Это предположение согласуется с релаксационными свойствами полиизобутилена, подвергнутого течению.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория коллоидной химии
Москва

Поступила
10.VII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. хим., **23**, 530, 1949.
2. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. хим., **23**, 540, 1949.
3. P. Flory, Journ. Am. Chem. Soc., **62**, 1057, 1940.
4. W. Kauzmann a. H. Eyring, Journ. Am. Chem. Soc., **62**, 3113, 1940.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ИХ МЕХАНИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский

Каждое физическое свойство полимеров, зависящее от их молекулярного веса, может быть использовано для его определения. Обычно для этой цели используют свойства растворов полимеров (вязкость, осмотическое давление, рассеяние света в растворах и т. п.). Однако введение растворителя в полимер нежелательно, а в некоторых случаях весьма затруднительно. Поэтому представляется важным найти способ оценки молекулярного веса полимера в его естественном конденсированном состоянии.

Одной из таких возможностей является оценка молекулярного веса на основании исследования механических свойств. Для этой цели могут быть использованы, например, изотермические равновесные и неравновесные деформации, температурные и частотные зависимости деформации при заданных напряжениях.

Поскольку многие механические свойства полимеров зависят от молекулярного веса, то очевидно, что может быть найдено множество методов определения молекулярного веса.

В настоящей статье мы хотим показать эту возможность при помощи рассмотрения модели линейного полимера.

Модель

Для правильного выбора модели полимера необходимо обсудить основные свойства цепной молекулы. Наиболее характерными и определяющими свойствами молекул линейного полимера являются их гибкость и наличие взаимодействия между химическими группами, расположенными как внутри одной и той же молекулы, так и в различных молекулах. Здесь же заметим, что самая гибкость молекул определяется характером взаимодействия между звеньями цепной молекулы.

Всякая деформация полимера, как известно (1), складывается из трех составляющих — истинно упругой деформации (обусловленной изменением межатомных расстояний и углов валентностей), высокоэластической деформации (связанной с изменением формы цепных молекул) и необратимой деформации вязкого течения (связанной с взаимным перемещением цепных молекул в целом). Первая часть деформации очень мала и становится заметной лишь в застеклованном состоянии полимера. В связи с этим мы ею пренебрегаем в первом приближении.

По современным представлениям линейный полимер является системой упругих, взаимодействующих между собой цепочек. Отдельная молекула полимера представляет собой цепочку осцилляторов, совершающих вращательные колебания. Для простоты рассуждений мы в качестве модели молекулы принимаем цепочку линейных осцилляторов. Такая система механически может быть представлена цепочкой, составленной из шаров, последовательно связанных между собой пружинами. Ясно, что в случае модели регулярного полимера все шары и пружины идентичны и расположены на равных расстояниях. Учет

межмолекулярного взаимодействия может быть произведен в этой модели путем введения в рассмотрение вязкой среды, окружающей цепочку.

Такая модель вполне достаточна, по нашему мнению, для описания основных термомеханических свойств аморфных линейных полимеров. Совершенно очевидно, что эта идеализированная модель не может передать фазовых и структурных изменений полимера, изучение которых выходит за рамки настоящей статьи.

Рассмотрение свойств модели

Обозначим жесткость пружин, соединяющих шары, через k, коэффициент сопротивления среды движущемуся шару через r и предположим, что пружины подчиняются закону Гука, а движущиеся шары — закону Стокса. Таким образом, константа k определяется эластическими свойствами цепных молекул полимера, а константа r характеризует внутреннее трение в полимере.

Предполагая, что силы инерции малы по сравнению с силами вязкого сопротивления и упругости и поэтому могут не рассматриваться, получаем следующую основную систему уравнений движения цепочки, состоящей из $(n+1)$-го шара, под влиянием силы F, действующей на крайний шар цепочки (рис. 1)

$$r\frac{du_1}{dt}+k(u_1-u_2)=0,$$

$$r\frac{du_i}{dt}+k(2u_i-u_{i-1}-u_{i+1})=0,\quad (i=2,3,\ldots,n) \tag{1}$$

$$r\frac{du_{n+1}}{dt}+k(u_{n+1}-u_n)=F,$$

где u_i обозначают смещения шаров.

Рис. 1. Модель линейного полимера

В случае постоянной силы F решение* системы уравнений (3) дает для смещения $n+1$-го шара за время t следующее выражение:

$$u_{n+1}(t)=\frac{F}{(n+1)r}\,t+\frac{F}{2(n+1)k}\sum_{l=1}^{n}B_l\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_l}}\right), \tag{2}$$

где

$$\tau_l=\frac{1}{4\sin^2\frac{l}{(n+1)}\frac{\pi}{2}}\,\frac{r}{k},\qquad B_l=\operatorname{ctg}^2\frac{l}{(n+1)}\frac{\pi}{2}. \tag{3}$$

---

* Подробное рассмотрение общего решения системы уравнений (3) для случая любых заданных сил или смещений дано в других работах авторов [2].

Там же на основании исследования этих решений рассмотрены механические свойства полимеров в широком интервале времен и температур, а также учтена упругая слагающая деформации и влияние ограничения свободы внутреннего вращения в молекулах.

а) Обратимое и необратимое смещение

Проанализируем физический смысл величин, стоящих в правой части выражения (2). Складывая все уравнения (1), находим:

$$r \sum_{i=1}^{n+1} \frac{du_i}{dt} = F \tag{4}$$

или

$$r \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{n+1} u_i = F. \tag{5}$$

Замечая, что

$$\sum_{i=1}^{n+1} u_i = (n+1)\,\xi, \tag{6}$$

где ξ — смещение центра тяжести цепи, получаем уравнение:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{F}{(n+1)\,r}. \tag{7}$$

Следовательно, смещение центра тяжести цепи, состоящей из $n+1$-го шара, за время t под действием постоянной силы F, приложенной к концу цепи, равно

$$\xi = \frac{F}{(n+1)\,r}\,t. \tag{8}$$

Сопоставляя (8) с (2), видим, что смещение u_{n+1} складывается из смещения ξ — центра тяжести цепи и смещения $u_{эл}$ — конца цепи относительно центра тяжести цепи:

$$u_{n+1} = \xi + u_{эл}. \tag{9}$$

В то время как ξ является необратимой частью смещения, смещение $u_{эл}$, обусловленное эластическим растяжением цепи, полностью обратимо. После прекращения действия силы F правый конец цепи смещается влево на величину $u_{эл}$.

Следует особо подчеркнуть, что необратимая часть смещения, связанная с перемещением центра тяжести цепи, является не чем иным, как смещением в процессе обычного вязкого течения (коэффициент вязкого сопротивления при этом, естественно, отнесен ко всей цепи и поэтому равен $(n+1)\,r$). Относительно обратимой части смещения заметим, что она сложно зависит от времени [см. уравнение (2)] и, следовательно, имеет релаксационный характер.

б) Времена релаксации

Для того чтобы уяснить характер этой зависимости u_{n+1} от времени, рассмотрим, какие значения могут принимать константы τ_l, которые мы в дальнейшем будем называть временами релаксации. В частном случае $n=2$ (упругая гантель) имеем только одно время релаксации τ_0:

$$\tau_0 = \frac{r}{2k}. \tag{10}$$

В общем же случае цепочки, состоящей из $n+1$ шара, число времен релаксации равно n.

Из формулы (3) следует, что все времена релаксации различны. Рассмотрим область времен, в которой они распределены, для случая длинных цепей ($n \gg 1$):

$$\tau_{\text{мин}} = \frac{1}{4\sin^2 \frac{n}{n+1}\frac{\pi}{2}} \frac{r}{k} \approx \frac{\tau_0}{2}, \tag{11}$$

$$\tau_{\text{макс}} = \frac{1}{4\sin^2 \frac{1}{n+1}\frac{\pi}{2}} \frac{r}{k} \approx \frac{4(n+1)^2}{\pi^2}\frac{\tau_0}{2} = \frac{2\tau_0}{\pi^2}(n+1)^2. \tag{12}$$

Таким образом, максимальное значение времени релаксации возрастает пропорционально квадрату числа звеньев цепи, в то время как минимальное время релаксации почти не изменяется $\left(\text{по мере роста цепи убывает от значения } \tau_0 \text{ до } \frac{\tau_0}{2}\right)$. Ясно, что интервал времен релаксации становится для длинных цепей чрезвычайно большим. Следовательно, рассматриваемая нами модель полимера обладает широким набором времен релаксации.

Рассмотрим в основных чертах распределение времен релаксации. Легко видеть, что подавляющее количество слагаемых в сумме (2) через время порядка нескольких τ_0 практически постоянно, и что только малая часть времен релаксации играет существенную роль при временах наблюдения, значительно превышающих время τ_0. Тем не менее даже эта малая часть является набором многих времен релаксации, изменяющихся в интервале от значений порядка τ_0 до значений порядка $\tau_0(n+1)^2$, т. е. от очень малых времен до очень больших. Действительно, если цепочка состоит из нескольких тысяч звеньев, то некоторые времена релаксации будут в миллионы раз больше τ_0.

в) Максимальное значение эластической деформации

Из уравнения (2) следует, что значение обратимого смещения $u_{\text{эл}}$, которое мы будем называть эластическим удлинением, возрастает с течением времени и стремится к определенному пределу. Действительно:

$$u_{\text{эл}}(t) = \frac{F}{2(n+1)k}\sum_{l=1}^{n} B_l\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_l}}\right), \tag{13}$$

откуда

$$u_{\text{эл}}(0) = 0, \tag{14}$$

$$u_{\text{эл}}(\infty) = \frac{F}{2(n+1)k}\sum_{l=1}^{n} \operatorname{ctg}^2 \frac{l}{n+1}\frac{\pi}{2} = \frac{F}{k}\frac{n(2n+1)}{6(n+1)}. \tag{15}$$

Если $n \gg 1$, то

$$u_{\text{эл}}(\infty) \approx \frac{F}{k}\cdot\frac{n}{3}. \tag{16}$$

Таким образом, максимальное значение эластического удлинения цепной молекулы пропорционально приложенной силе и длине цепочки, т. е. степени полимеризации.

г) Зависимость деформации от температуры

Мы не будем рассматривать здесь свойств модели при изотермической деформации, а ограничимся исследованием температурной зависимости деформации при постоянной силе и определенном времени ее действия.

Из уравнения (2) имеем:

$$u_{n+1}(T) = \frac{Ft}{(n+1)r(T)} + \frac{F}{2(n+1)k(T)}\sum_{l=1}^{n} B_l\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_l(T)}}\right). \tag{17}$$

В этом уравнении константы r и k, а следовательно, и τ_l являются функциями температуры (T — абс. температура).

Для определения вида зависимости (17) необходимо задать зависимость r и k от температуры. Относительно константы k мы предположим, что она мало зависит от температуры по сравнению с константой r. Это предположение, естественно, вытекает из того факта, что константа k характеризует по существу эластичность цепной молекулы полимера и поэтому должна быть пропорциональна первой или второй степени температуры, согласно кинетической теории эластичности полимеров. Эта степенная зависимость от температуры ничтожна по сравнению с температурной зависимостью вязкости, т. е. константы r.

Зависимость константы r от температуры мы предположим соответствующей температурной зависимости вязкости η обычных жидкостей в области застеклования. Последние лучше всего следуют формуле, предложенной для переохлажденных органических жидкостей Таммаком [3] и для расплавленных силикатных стекол Фульчером [4]:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{A}{T-T_0}}, \tag{18}$$

где η_0, A и T_0 — константы вещества.

Поэтому мы полагаем:

$$r = r_0 e^{\frac{A}{T-T_0}}. \tag{19}$$

Если заменить в уравнении (17) $r(T)$ выражением (19), то получится довольно сложная связь между смещением и температурой. Схематическое изображение полученной зависимости дано на рис. 2.

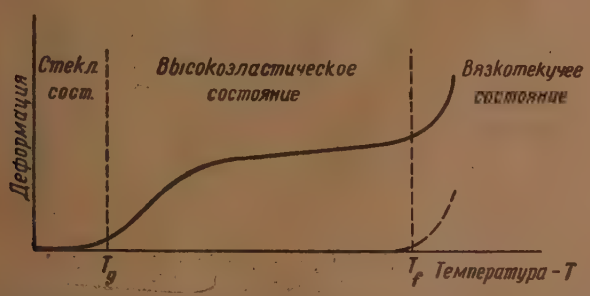


Рис. 2. Схематическое изображение зависимости деформации от температуры (при постоянном напряжении и времени воздействия); — полная деформация; — — — остаточная деформация

Анализируя кривую, изображенную на рис. 2, мы видим, что по мере роста температуры смещение цепи проходит через три стадии: при низких температурах смещение за время наблюдения еще не успевает достигнуть заметной величины. Это значит, что цепь представляется твердой (не деформируемой). При средних температурах все смещение является полностью обратимым (необратимая часть смещения еще не успевает заметно развиваться за время наблюдения). Наконец, при высоких температурах вязкое течение становится заметным — цепочка успевает заметно необратимо сместиться.

Таким образом, рассмотрение механических свойств нашей модели в широком интервале температур приводит к выводу, что существует три различных физических состояния, которые мы будем называть

стеклообразным (низкие температуры), высокоэластическим (средние температуры) и вязкотекучим (высокие температуры).

Эти три состояния последовательно переходят друг в друга в некоторых интервалах температур. Можно ввести условные температуры перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое (T_g) и из высокоэластического в вязкотекучее (T_f). Мы определим эти температуры, как такие, при которых развивающееся за фиксированное время наблюдения t_0 под действием постоянной силы F и определенных размерах образца смещение (соответственно эластическое и остаточное) достигает условного малого значения v. Согласно уравнениям (2), (8), (9) и (19) находим:

$$\xi(T) = \frac{F t_0}{(n+1)\, r(T)} = \frac{F t_0}{(n+1)\, r_0}\, e^{-\frac{A}{T-T_0}} \tag{20}$$

$$u_{эл}(T) = \frac{F}{2(n+1)\, k} \sum_{l=1}^{n} B_l \left(1 - e^{-\frac{t_0}{\tau_l(T)}}\right). \tag{21}$$

При температурах вблизи T_g величина $u_{эл}$ по определению мала. Поэтому из (21) следует для этой температуры:

$$u_{эл}(T) = \frac{F t_0}{2(n+1)\, k} \sum_{l=1}^{n} \frac{B_l}{\tau_l(T)}, \tag{22}$$

или согласно (3):

$$u_{эл}(T) = \frac{F t_0}{r_0}\, \frac{n}{n+1}\, e^{-\frac{A}{T-T_0}}. \tag{23}$$

Согласно данному выше определению T_g и T_f имеем:

$$v = \xi(T_f) = \frac{F t_0}{(n+1)\, r_0}\, e^{-\frac{A}{T_f - T_g}} = \frac{F t_0}{(n+1)\, r(T_f)} \tag{24}$$

и

$$v = u_{эл}(T_g) = \frac{F t_0}{r_0}\, \frac{n}{n+1}\, e^{-\frac{A}{T_g - T_0}} = \frac{F t_0}{r(T_g)}\, \frac{n}{n+1}. \tag{25}$$

Из уравнений (24) и (25) находим:

$$T_f = T_0 + \frac{A}{\ln\left(\frac{F t_0}{r_0 v}\, \frac{1}{n+1}\right)} = T_0 + \frac{A}{\ln \frac{r(T_f)}{r_0}} \tag{26}$$

и

$$T_g = T_0 + \frac{A}{\ln\left(\frac{F t_0}{r_0 v}\, \frac{n}{n+1}\right)} = T_0 + \frac{A}{\ln \frac{r(T_g)}{r_0}}. \tag{27}$$

Формулы (26) и (27) отчетливо показывают условный характер температур T_f и T_g, приобретающих определенный смысл лишь для заданных значений силы F, времени ее действия t_0 и чувствительности измеряющего деформацию прибора, характеризуемой величиной v. Кроме того T_f и T_g зависят от химической природы полимера, характеризуемой общими для всего гомологического ряда постоянными A, r_0 и T_0 [см. формулу (19)].

Особо следует подчеркнуть, что, в то время как T_g не зависит от длины цепной молекулы (за исключением самых малых значений n,

когда $\frac{n}{n+1}$ существенно отлично от единицы), значение T_f увеличивается по мере роста длины цепи [см. формулы (26) и (27)].

Не останавливаясь более подробно на этих весьма важных замечаниях, перейдем к рассмотрению связи между молекулярным весом, характеризуемым значением n, и шириной температурного интервала существования высокоэластического состояния, равного $T_f - T_g$.

Из уравнений (26) и (27) после некоторых преобразований получаем $\left(\text{при } \frac{n}{n+1} \approx 1\right)$:

$$\lg n = \frac{B(T_f - T)_g}{C + (T_f - T_g)}, \tag{28}$$

где

$$B = \lg \frac{Ft_0}{r_0 v} = \lg \frac{r(T_g)}{r_0} \tag{29}$$

и

$$C = \frac{A \lg_{10} e}{B} = 0{,}434 \frac{A}{B}. \tag{30}$$

До сих пор молекулярный вес цепных молекул полимера мы характеризовали числом n пружин, содержащихся в модели этих молекул. Теперь необходимо рассмотреть эту величину подробнее.

Поскольку отдельное звено цепной молекулы не обладает эластичностью, ясно, что рассматриваемая в модели пружина соответствует не одному звену, а некоторой группе звеньев, которую мы будем называть, как это принято в литературе, сегментом. Очевидно, размер сегмента тем больше, чем жестче цепная молекула.

Таким образом, если обозначить молекулярный вес сегмента через M_c, а всей молекулы через M, то

$$n = \frac{M}{M_c} \tag{31}$$

и вместо (28) мы можем написать:

$$\lg M = \lg M_c + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)} \tag{32}$$

или

$$\lg N = \lg N_c + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)}, \tag{33}$$

где N_c — степень полимеризации сегмента, а N — степень полимеризации всей молекулы.

Определение молекулярного веса полимеров

Мы уже указали, что в принципе существует множество способов определения молекулярного веса полимеров по их механическим свойствам. Однако не все способы одинаково удобны практически.

Из формулы (8) видно, что истинное остаточное смещение, развивающееся за время t под действием постоянной силы F, тем меньше, чем больше число n, т. е. чем больше молекулярный вес полимера. Ясно, что величина остаточной деформации может быть использована для определения молекулярного веса. Молекулярный вес, согласно теории, может быть определен и в том случае, если экспериментально возможно определить наибольшее время релаксации, так как формула (12) показывает, что оно пропорционально квадрату молекулярного веса.

Не останавливаясь на ряде других возможностей, перейдем к рассмотрению формул (32) и (33), которые приводят нас к наиболее простому с экспериментальной точки зрения методу определения молекулярных весов. В этом случае измерение температурной зависимости деформации полимера, развивающейся под действием постоянной силы в течение фиксированного промежутка времени, дает значение $T_f - T_g$.

Если для данного гомологического ряда известен вес сегмента M_c и значения B и C, то легко вычисляется молекулярный вес исследуемого полимера. Эти три константы могут быть определены по значениям $T_f - T_g$ для трех полимергомологов с известными молекулярными весами*.

Сравнение теории с экспериментальными данными

Наиболее полным исследованием механических свойств линейных полимеров в широком интервале температур и времен являются работы Каргина и Соголовой [5], [6], [7].

На примере полиизобутилена они показали существование трех физических состояний линейного полимера, независимость T_g от молекулярного веса и возрастание T_f по мере увеличения длины цепных молекул. Таким образом, основные выводы, сделанные нами из рассмотрения модели полимерной молекулы, оказываются в полном согласии с экспериментом.

В упомянутых работах использована также предложенная нами формула (32) и экспериментально найдены значения M_c, B и C. Было показано, что все исследованные полиизобутилены удовлетворяют соотношению:

$$\lg N = 1{,}35 + \frac{6{,}7\,(T_f - T_g)}{263 + (T_f - T_g)}, \tag{34}$$

где N — степень полимеризации.

Таким образом, была экспериментально показана возможность определения молекулярных весов полимеров по механическим свойствам без перевода их в растворенное состояние, причем предложенная нами формула вполне согласуется с экспериментальными данными.

Поскольку три константы, входящие в формулу, были определены по известным молекулярным весам трех полиизобутиленов, то представляется возможным проверить теорию оценкой этих значений. Значение $\lg N_c = 1{,}35$ приводит к степени полимеризации сегмента, равной примерно 22, что соответствует молекулярному весу около 1200. Это значение величины сегмента соответствует результатам, найденным для ряда полимеров.

Мы можем также оценить величину энергии активации вязкого течения сегмента U. Действительно, по определению величины U, имеем:

$$U = R\,\frac{d \ln r}{d\left(\frac{1}{T}\right)}, \tag{35}$$

где R — молярная газовая постоянная. При помощи (19), находим:

$$U = RA\left(\frac{T}{T - T_0}\right)^2. \tag{36}$$

---

* Другая возможность определения этих констант состоит в отыскании полимера данного гомологического ряда, для которого $T_f - T = 0$, и определения любым объективным способом его молекулярного веса, равного M_c, а также температурной зависимости вязкости. Тогда при помощи формул (19), (29) и (30) можно определить константы B и C.

Формула (36) показывает, что значение U зависит несколько от температуры, что является характерным для вязких жидкостей.

Пользуясь (30) и (34), мы видим, что для полиизобутиленов

$$A = \frac{BC}{0{,}434} = \frac{6{,}7 \cdot 263}{0{,}434} \approx 4000 \ \frac{1}{\text{град}}. \tag{37}$$

Нам необходимо теперь определить значение T_0. Это можно сделать при помощи соотношения (27), из которого имеем:

$$T_0 = T_g - C. \tag{38}$$

Согласно [5], [6], [7] T_x полиизобутиленов при режиме испытания, соответствующем значениям констант в формуле (34), равна $-65°$ С или 208° К. Следовательно,

$$T_0 = 208 - 263 = -55° \text{ К},^* \tag{39}$$

Подставляя значения A и T_0 в (36), находим (при $T = 300°$ К) значение энергии активации вязкого течения сегментов полиизобутилена

$$U = 2 \cdot 4000 \left(\frac{300}{355}\right)^2 = 5{,}7 \text{ ккал / моль} \tag{40}$$

Найденное значение энергии активации находится в согласии с имеющимися в настоящее время данными о предельных углеводородах. Таким образом, мы видим, что произведенные количественные оценки выводов теории говорят в ее пользу.

Выводы

1. На основании теоретического исследования предложенной нами модели цепной молекулы показано, что полимеры могут находиться в трех физических состояниях — стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, проходя их последовательно при повышении температуры.

2. Показано, что условная температура T_g перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое не зависит от молекулярного веса, в то время как условная температура T_f перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее повышается по мере роста степени полимеризации.

Выведена формула, связывающая величину температурного интервала существования высокоэластичности $(T_f - T_g)$ с молекулярным весом полимера, и показано, что при помощи этого соотношения можно определять молекулярный вес полимеров по его механическим свойствам.

Сравнение теории с экспериментом подтверждает все ее основные выводы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория коллоидной химии
Москва

Поступила
10. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Александров и Ю. С. Лазуркин, Журн. техн. физ., **9**, 1249, 1939.
2. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, ДАН СССР, **62**, 239, 1948.
3. G. Tamman u. W. Hesse, Z. anorg. Chem., **156**, 245, 1926.
4. G. S. Fulcher, Journ. Amer. Ceramic Soc., **8**, 339, 1925.
5. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. хим., **23**, 530, 1949.
6. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. хим., **23**, 540, 1949.
7. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. хим., **23**, 551, 1949.

* Отрицательное значение T_0 не должно вызывать недоумения, так как эта константа не имеет непосредственного физического значения.

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУХИХ SO_2 и NO_2 ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. IV

В. В. Илларионов

Ранее было показано, что взаимодействие сухих SO_2 и NO_2 при высоких температурах происходит в основном гомогенно, подчиняясь уравнению бимолекулярной реакции [1], в то время как при низких температурах превалирует гетерогенный процесс.

В предыдущем сообщении [2] было указано, что последний локализуется на поверхности сосуда, покрытой образующимся продуктом реакции; при этом каталитическому действию водяных паров приписывалось создание такой подкладки. Так как гомогенная реакция не ускоряется присутствующими водяными парами, то влияние последних направлено только на ускорение гетерогенной реакции, при этом начальное развитие активной поверхности объяснялось течением процесса на стенках сосуда, покрытых адсорбированной водой.

Этим вносилась определенная двойственность в механизм гетерогенной реакции, в котором предполагалось: создание подкладки и течение основного гетерогенного процесса. В пользу этого предположения говорило то, что во всех опытах наблюдались индукционные периоды тем большие, чем тщательнее была осушена газовая смесь. При этом в опытах с весьма тщательно высушенными газами перепады давлений во времени отвечали вычисленным возможным скоростям чистой гомогенной реакции.

Поскольку в процессе взаимодействия, ведущем к образованию ангидрида нитрозилсерной кислоты, вода связывается, то концентрация ее в газовой фазе очень быстро уменьшается. Поверхность сосуда, покрытая образующимся продуктом, по этому представлению не содержит свободной воды, и роль последней в основной гетерогенной реакции сводится к нулю.

Это истолкование, однако, не вполне отвечает истинному механизму, в то время как перенесение на рассматриваемую реакцию представления о катализе в полимолекулярных адсорбированных слоях, развитого в последнее время Семеновым, Гольданским и Чирковым [3], довольно хорошо описывает сумму наблюденных фактов, позволяя унифицировать механизм в смысле объединения инициальных периодов и главного процесса и объяснить резкие различия в наблюдениях отдельных авторов. В другом месте мной будет освещен этот вопрос с указанной точки зрения, здесь же будет рассмотрена кинетика гетерогенного взаимодействия при высоких температурах.

Попытка вывода кинетического уравнения гетерогенной реакции при низких температурах в силу действия ряда факторов: 1) влияния концентрации водяных паров, 2) влияния величины поверхности сосуда, 3) медленного течения реакции не привела к окончательным результатам. Желательно проанализировать кинетику при высоких температурах, так как в этом случае имеет место резкое сокращение индукционных периодов и ускорение собственно гетерогенного процесса, что облегчает задачу проследить его до конца.

Как было показано в первом сообщении [1], гетерогенное взаимодействие в присутствии водяных паров явно выражено и при высоких темпе-

ратурах. Доля гетерогенного процесса в суммарной реакции относительно велика, что видно по заметному непостоянству констант скорости как при сравнении отдельных серий, так и по ходу реакции в пределах одних и тех же серий. Между тем опыты, проведенные в полых, тщательно тренированных сосудах, не обнаруживают каких-либо аномалий констант; значения их с точностью, не меньшей $\pm 10\%$, без какого-либо заметного хода, колеблются около значения 0,5 при 208° (м/л-мин.).

Зная скорость гомогенного процесса, путем разложения суммарной кинетической кривой на две составляющие можно выделить гетерогенный процесс и затем найти его кинетическое уравнение. С этой целью рассмотрим опыты № 30 и 31, представленные в работе [1] в табл. 9 и кривыми на рис. 4.

Оба опыта были проведены с одинаковыми исходными концентрациями реагирующих компонентов при значительном избытке сернистого ангидрида по сравнению со стехиометрическим соотношением и практически доведены почти до конца. Сосуды были снабжены насадкой. В опыте № 30 сосуд был заполнен тонкостенными стеклянными трубками, а в опыте № 31 — стеклянной ватой. Откачка сосудов проводилась на холоду и была недлительной; газы не подвергались длительной сушке на P_2O_5.

Разложение суммарной кинетической кривой было проведено ступенчато, по коротким интервалам времени тремя последовательными приближениями. В первом приближении рассчитывался возможный перепад давлений для чистого гомогенного процесса. Во втором приближении вводилась соответственная поправка на ассоциацию $NO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows NO_2$. В третьем приближении вводилась поправка на параллельно текущий гетерогенный процесс при допущении, что в малых интервалах перепадов давлений для каждого интервала существует собственная прямолинейная зависимость гомогенного процесса от изменения концентрации за счет обеих, одновременно идущих реакций.

Кинетическое уравнение для гомогенного процесса в каждом отрезке времени имеет следующий вид

$$\frac{dx}{d\tau} = k\,[C_{SO_2} - \beta x]\,[C_{NO_2} - 1{,}5\alpha\beta x],$$

где α — коэффициент пропорциональности в распределении перепадов давлений за счет ассоциации окислов азота между гомогенной и гетерогенной реакциями, а β — коэффициент пропорциональности в распределении перепадов давлений за счет реакции между двумя процессами.

По перепадам давлений SO_2 вычисляется суммарный перепад, вызванный гомогенной реакцией, осложненной параллельно текущей гетерогенной.

Разности между ординатами отдельных точек этой кривой и ординатами соответственных по времени точек кривой суммарного процесса определяет ординаты кривой гетерогенной реакции, осложненной гомогенной.

Пусть кинетическое уравнение имеет вид

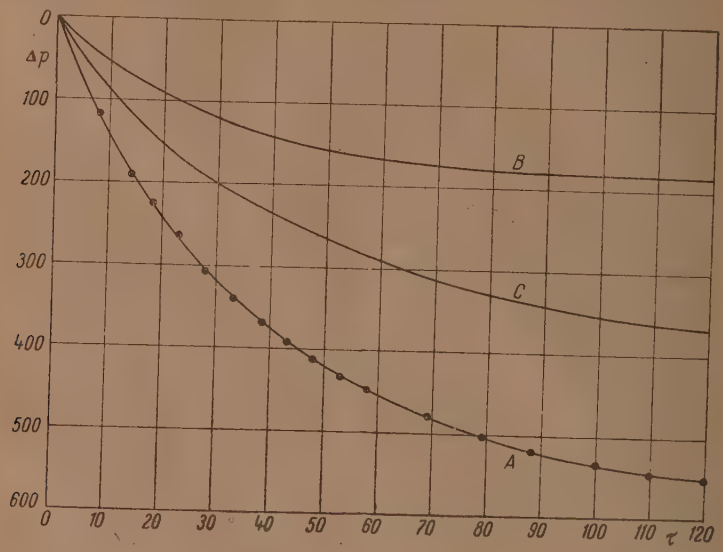
$$\frac{d\,[C_i]}{d\tau} = k \prod_{\substack{i=0 \\ j=-m}}^{\substack{j=m \\ i=n}} [C_i]^j,$$

правая часть которого при логарифмировании дает полином.

Определяя скорость реакции, например графическим дифференцированием, и подставляя численные значения концентраций, отвечающих данным величинам скоростей, можно получить произвольное число уравнений. Решение этих уравнений приводит к определению показателей при концентрациях. При этом необходимо, однако, чтобы все реагирующие компоненты в опыте, выраженном анализируемой кривой, были взяты в нестехиометрических отношениях. В противном случае можно будет найти суммарный порядок для всех компонентов или их групп, находящихся в стехиометрических отношениях.

Так как в рассматриваемой реакции, как было показано в первой статье, образующаяся окись азота не оказывает влияния на скорость процесса, то здесь мы имеем простейший случай.

Для определения показателей при концентрациях SO_2 и NO_2 необходимы два уравнения. Однако так как в графических определениях скорости реакции возможны существенные погрешности, то более правильным является решение методом наименьших квадратов большого количества уравнений.



Расчет опыта № 32 привел для гомогенной реакции к показателю при концентрации SO_2 равному 1,05 и при концентрации NO_2 — к значению 1,08, что сходится с результатами, полученными по способу Вант-Гоффа.

На рисунке представлена кривая опыта № 31 (A) и выделенные вышеуказанным способом гомогенный (B) и гетерогенный (C) процессы.

Решая методом наименьших квадратов системы уравнений, получаем для показателя при SO_2 для гетерогенной реакции опыта № 31 значение, равное 1,447. Для показателя при NO_2 значение равно 0,459. В опыте № 30 соответственно 1,636 и 0,508. Округляя эти значения, получим *

$$\frac{dx}{d\tau} = k\,[C_{SO_2} - x]^{\frac{3}{2}}\,[C_{NO_2} - 1{,}5x]^{\frac{1}{2}}.$$

Так как истинное значение константы находится в интервале 0,5±10%, а выбираемое значение константы меняет кинетическую кривую гомогенной реакции, и, следовательно, форму кинетической кривой гетерогенной, то a priori нельзя сказать, отразится ли это только на значениях констант гетерогенной реакции, или рассчитываемые кинетические уравнения последней будут иметь различный вид.

С целью уточнения этого вопроса было проведено расчленение (опыт № 31) при выборе констант в 0,45 и 0,55 и затем вышеописанным путем определены показатели при SO_2 и NO_2.

В случае выбора 0,45 для показателя при SO_2 получено значение 0,484 и для показателя при NO_2 1,35, и столь же небольшие отклонения при

* При расчленении суммарного процесса константа скорости гомогенной реакции была принята равной 0.5, в отличие от значения 0,6, принятого в первом сообщении. Выше было отмечено, что этот выбор теперь был обусловлен учетом влияния гетерогенной реакции при высоких температурах, сопоставлением констант тех опытов, где последняя не могла иметь места или роль ее была незначительной.

выборе константы в 0,55 (0,507 и 1,357). Это подтверждает справедливость найденного кинетического уравнения.

Выражая концентрации в стехиометрических эквивалентах и заменяя $[C_{SO_2} - x]$ через z^2 и $[C_{NO_2} - C_{SO_2}]$ через c, получим

$$-\frac{2dz}{z^2 (c + z^2)^{\frac{1}{2}}} = k\tau.$$

Подставляя $z^2 w^2$ вместо $[c + z^2]$ и интегрируя, получим

$$k\tau = \frac{2}{C} w + \text{const},$$

или после подстановок и наложения пределов от 1 до τ

$$k\tau = \frac{2}{[C_{NO_2} - C_{SO_2}]} \left[\frac{\sqrt{C_{NO_2} - x}}{\sqrt{C_{SO_2} - x}} - \frac{\sqrt{C_{NO_2}}}{\sqrt{C_{SO_2}}} \right].$$

Это уравнение справедливо лишь в случае чистого гетерогенного процесса. В данном же случае он осложнен параллельно текущим гомогенным. Выражая концентрации в молярных долях и вводя зависимость от общего изменения концентраций как за счет параллельно текущего гомогенного, так и ассоциации NO в первых интервалах путем, аналогичным описанному здесь для гомогенной реакции при расчленении суммарного процесса, для первого пятиминутного интервала получим

$$\frac{dx}{d\tau} = k [C_{SO_2} - 1{,}685x]^{\frac{3}{2}} [C_{NO_2} - 2{,}059x]^{\frac{1}{2}}.$$

После интегрирования

$$k\tau = \frac{1{,}6723}{\frac{C_{NO_2}}{2{,}059} - \frac{C_{SO_2}}{1{,}685}} \left[\frac{\sqrt{\frac{C_{NO_2}}{2{,}059} - x}}{\sqrt{\frac{C_{SO_2}}{1{,}685} - x}} - \frac{\sqrt{\frac{C_{NO_2}}{2{,}059}}}{\sqrt{\frac{C_{SO_2}}{1{,}685}}} \right].$$

Для каждого следующего интервала коэффициенты при x будут иными, при этом, так же как и в первой статье, при отсчете времени за 0 принимался конец предыдущего интервала.

В табл. 1 приведены константы гетерогенной реакции, рассчитанные таким путем и параллельно по бимолекулярному уравнению. В последнем случае также вводились все поправки на осложнение реакции.

Опыт № 31 / τ	5′	10′	20′	30′	40′	60′	80′	100′	120′
$C_{SO_2}^{\frac{3}{2}} \cdot C_{NO_2}^{\frac{1}{2}}$	0,671	0,649	0,523	0,664	0,634	0,708	0,751	0,780	0,785
$C_{SO_2} \cdot C_{NO_2}$	1,014	0,766	0,654	0,915	0,968	1,170	1,642	2,338	3,212

Опыт № 30 / τ	10′	20′	40′	60′	80′	100′	120′	140′	160′	180′	200′
$C_{SO_2}^{\frac{3}{2}} \cdot C_{NO_2}^{\frac{1}{2}}$	0,249	0,088	0,200	0,240	0,202	0,238	0,180	0,218	0,184	0,222	0,204
$C_{SO_2} \cdot C_{NO_2}$	0,296	0,118	0,262	0,193	0,268	0,449	0,357	0,480	0,480	0,640	0,645

Как видно из приведенной таблицы, константы (в моль/л-мин.) имеют хорошее постоянство, в то время как константы, вычисленные по уравнению бимолекулярной реакции, имеют явный ход.

Слишком низкое значение K для 20′ опыта № 30 обусловливается, видимо, тем, что в связи с характером построений при расчленении процесса возможная ошибка замера упала целиком на гетерогенную долю реакции.

Условия опытов определяли равномерное образование подкладки с самого начала процесса и из обоих опытов следует наличие прямой пропорциональности между константой скорости и поверхностью.

Величина константы, отнесенная к единице поверхности, равна

$$K = 0{,}000208 \pm 000008 \ (\pm 4\%).$$

Выражаю благодарность Г. К. Борескову, в лаборатории которого были проведены опыты, за ценные советы при обсуждении результатов.

Выводы

1. Из суммарной кинетической кривой реакции взаимодействия SO_2 и NO_2 выделены гомогенный и гетерогенный процессы.

2. Показано, что гетерогенная реакция при температуре 208° подчиняется следующему кинетическому уравнению:

$$-\frac{dC_{SO_2}}{d\tau} = k\left[C_{SO_2}\right]^{\frac{3}{2}}\left[C_{NO_2}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

3. Скорость гетерогенного процесса при условиях поставленных опытов пропорциональна поверхности сосуда.

НИУИФ
Москва

Поступила
2.I.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков и В. В. Илларионов, Журн. физ. хим., **14**, 1428, 1940.
2. В. В. Илларионов, Журн. физ. хим., **15**, 1114, 1941.
3. В. И. Гольданский, Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, ДАН, **52**, 783, 1946; В. И. Гольданский, Успехи хим., **16**, 140, 1937.

АВТОМАТИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР С ПОСТОЯННЫМ ТЕПЛООБМЕНОМ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов и К. Д. Щербакова

§ 1. Введение

Исследование теплот адсорбции представляет большой теоретический и практический интерес. Величины теплот адсорбции нужны для проверки выводов теории адсорбционных сил, построения теоретической изотермы адсорбции, исследования фазовых превращений в адсорбционном слое, непосредственного исследования энергетической неоднородности поверхности, исследования катализа.

Поэтому большую важность приобретают непосредственные измерения теплот адсорбции как газов и паров, так и чистых жидкостей и растворов, в особенности в тех случаях, когда косвенные вычисления теплот адсорбции неточны или вообще невозможны. Эти измерения, однако, часто весьма трудны, что связано с особенностью адсорбционных процессов.

Во-первых, сюда относится плохая воспроизводимость адсорбентов. Адсорбент обычно изменяется в процессе сушки, откачки, выдерживания. Достигнуть одинаковой степени очистки поверхности от посторонних примесей весьма трудно. Вторым затруднением является малая величина тепловых эффектов многих адсорбционных процессов. Третьим и, пожалуй, самым важным затруднением является во многих случаях отмеченная крайняя медленность установления адсорбционного и теплового равновесия во всей массе адсорбента. Иногда это связано с неравномерностью адсорбции, т. е. с тем, что ближайшие к месту ввода газа зерна адсорбента быстро его поглощают, после чего наступает весьма медленное выравнивание адсорбированного количества по всей массе адсорбента. Это происходит обычно в весьма важной для изучения области малых давлений, т. е. при неблагоприятных условиях теплопередачи, и очень часто ведет к серьезным ошибкам.

Таким образом, теплота адсорбции часто является трудно воспроизводимым, небольшим по величине и весьма медленно выделяющимся эффектом. Эти обстоятельства неблагоприятны для проведения калориметрического опыта; они привели к тому, что, несмотря на относительное обилие работ в области адсорбционной калориметрии, надежных данных получено очень мало *.

Для измерения теплот адсорбции газов часто применялись изотермические калориметры**. Однако невозможность работать при разных температурах и ограниченная их чувствительность привели к тому, что, начиная с двадцатых годов нашего столетия, они стали вытесняться калориметрами,

---

* В случае адсорбции газов, например, на протяжении ряда лет в литературе обсуждались и вошли в монографии кривые дифференциальных теплот адсорбции, проходящие через максимум, вид которых был объяснен потом ошибками в конструкции калориметров и в измерениях [1, 2].

** Ледяные и с испаряющейся жидкостью.

в которых измерялся подъем температуры либо в среде, окружающей адсорбционную трубку, либо внутри самого адсорбента или на поверхности содержащей его ампулы, окруженной вакуумной оболочкой. Оба способа размещения измерительного термометра обладают своими преимуществами и своими недостатками. Важное преимущество измерения температуры в калориметрической среде, окружающей адсорбционную трубку, заключается в том, что неравномерности распределения температуры внутри адсорбента не искажают показания термометра; вместе с тем легко контролировать тепловой обмен прибора. Недостатком такого метода является высокая теплоемкость калориметра, что снижает калориметрическую чувствительность прибора.

Преимуществом размещения термометра внутри адсорбента или на поверхности содержащей его тонкой ампулы является малая теплоемкость калориметра, что даже при малой чувствительности термометра дает высокую калориметрическую чувствительность. Однако несовершенство адиабатической оболочки в случае неравномерной адсорбции и растянутого выделения тепла может привести при этом к неправильным результатам.

К настоящему времени установлены и в известной степени поняты затруднения, мешавшие точным измерениям дифференциальных теплот адсорбции газов и созданы приборы, в которых эти затруднения хотя бы отчасти преодолены. Эти приборы вполне надежны для измерений быстро выделяющихся тепловых эффектов. Из описанных вакуумных калориметров с термопарами чрезвычайно чувствителен калориметр Магнуса и Гибенхайна [3], хорошо разработан калориметр Гарнера и Вила [4]; калориметр Биба и его сотрудников [5, 6] является удобной моделью для измерений в широком интервале температур. Однако эти калориметры мало пригодны для измерения растянутых тепловых эффектов, так как они обладают переменной радиацией (вследствие неизбежного теплообмена и изменения их температуры).

С другой стороны, калориметры, в которых адсорбционная ампула погружена в жидкость или представляет собою большой медный блок, более свободны от затруднений, связанных с температурными градиентами в адсорбенте, и более надежны. Но, конечно, и они не свободны от радиации, и поэтому работа с ними также вызывает затруднения в случае опытов с растянутым выделением тепла.

Поэтому нам кажется, что калориметр, предназначенный для измерений весьма малых и медленно выделяющихся тепловых эффектов, должен обладать управляемой оболочкой. Если уничтожить теплообмен в полной мере и нельзя, то его можно сделать постоянным. Оболочки с управляемой температурой могли бы значительно расширить область применения хороших калориметров, уже описанных в литературе.

§ 2. Основные требования к универсальному адсорбционному калориметру

1. Общие замечания

В настоящей работе мы описываем построенный нами калориметр, примененный как для измерения теплот адсорбции (смачивания) чистых жидкостей и растворов, так и для адсорбции газов и паров*.

Важным, с нашей точки зрения, требованием проведения опыта в адсорбционном калориметре является необходимость точно управлять температурой оболочки. Только в этом случае можно проводить длитель-

* В интервале температур от 0 до 100°. При желании этот интервал может быть легко расширен в сторону низких температур еще на 50—100°. При постройке этого прибора мы исходили из того, что многие затруднения, появляющиеся при измерениях теплот адсорбции как жидкостей, так и газов являются общими, так что представлялось целесообразным работу по усовершенствованию вести с одним универсальным калориметром.

ный опыт, в котором начальный и конечный ходы будут практически параллельны. Отсюда вытекала первая задача — разработка чувствительного и надежного автоматического способа регулировки температурой оболочки в нужном соответствии с температурой калориметра. Мы предпочли расположить измерительный термометр и нагреватель в подходящей калориметрической среде — в размешивающейся жидкости или в медном блоке, но не внутри ампулы с адсорбентом или на ее поверхности. Это неизбежно увеличивало теплоемкость калориметра. Отсюда вытекала вторая задача — повышение термометрической чувствительности, чтобы получить достаточную калориметрическую чувствительность на единицу массы адсорбента.

В дальнейшем мы рассмотрим сначала общие принципы измерения и управления оболочкой в нашем калориметре, а затем опишем подробно отдельные части.

2. Выбор чувствительности измерительного термометра и его типа

Теплоемкость калориметра в соответствии с его размерами составляет от 100 до 800 калорий на градус. Калориметрической чувствительности в 0,001—0,01 кал можно достичь только при чувствительности термометра в одну-две стотысячных градуса*.

В ряде работ, а также в нашем прежнем калориметре (третья модель [8]) чувствительность в одну-две десятитысячных доли градуса достигалась применением термометра сопротивления, включенного в мост Уитстона.

В новой модели мы выбрали также термометр сопротивления из-за его надежности, так как требование стабильности длительной работы калориметра было для нас важнее чувствительности отдельных измерений. Выделение термометром сопротивления джоулева тепла в калориметре при сравнительно большой его теплоемкости не являлось серьезным препятствием. Применив гальванометр с достаточной вольтовой чувствительностью при сопротивлении термометра около 100 ом и усовершенствовав оптическое устройство, мы смогли получить желаемую термометрическую чувствительность. Задача сводилась к реализации этой чувствительности в стабильно работающем калориметре.

3. Выбор способа управления температурой оболочки

Для измерений теплот адсорбции газов управляемые во время опыта оболочки почти не применялись**. Для измерения теплот смачивания они применялись в калориметрах Пэтрика и Гримма [9], Ильина и Киселева (первая [10] и вторая [11] модель) и Ивинга и Бауера [12]. При чувствительности термометра в 0,001° в опытах Ильина и Киселева (вторая модель калориметра) можно было весьма надежно измерять тепловые эффекты, растянутые до получаса и даже больше. Так как в нашем случае надо было

* В литературе были описаны калориметры с еще большей термометрической чувствительностью. Например, Ланге и Месснер [7] для определения теплот разбавления растворов электролитов применили дифференциальный калориметр с тысячеспайным термоэлементом, который давал чувствительность в миллионные доли градуса. Но изучавшийся в этой работе процесс в калориметрическом отношении был особенно благоприятен: главный период заканчивался в несколько секунд, и можно было применить дифференциальный калориметр. Адсорбционный процесс много сложнее; главный период растянут; выдержать при таких условиях реально столь высокую чувствительность термоэлемента при соответствующей ей стабильности работы калориметра весьма затруднительно.

** Адиабатический калориметр для измерения теплот адсорбции паров на угле был применен Бартошевичем и Свентославским [29]. См. также [30].

сохранить термометрическую чувствительность в 0,00001° (т. е. в 100 раз бо́льшую), то необходимо было автоматически регулировать температуру оболочки в соответствии с температурой калориметра по крайней мере в пределах 0,0005°.

Это можно было осуществить двумя способами: либо дифференциальным термоэлементом, состоящим из достаточного количества термопар, либо мостом Уитстона с двумя термометрами сопротивления, — одним в калориметре и другим в оболочке. Оба способа обладают своими преимуществами: дифференциальный термоэлемент не выделяет джоулева тепла, а термометр сопротивления более стабилен.

Калориметры с управляемой оболочкой обычно называют адиабатическими в соответствии с тем, что оболочка регулируется так, чтобы ее температура во время опыта оставалась равной температуре калориметра. Однако если в калориметре имеются постоянные источники тепла (помимо измеряемого теплового эффекта), например мешалка или термометр сопротивления, то при истинно адиабатических условиях это приведет к резкому положительному ходу измерительного термометра калориметра, что, конечно, не позволит полностью реализовать его чувствительность. Еще при испытаниях первых моделей калориметра [11] пришлось отступить от принципа равенства температур калориметра и оболочки, создав между ними такую (небольшую) разность, которая обеспечивала минимальный ход калориметра. Неизбежная теплопередача между калориметром и его оболочкой была использована для отвода тепла, выделяемого мешалкой. В калориметрах с термометрами сопротивления надо еще отвести выделяемое ими джоулево тепло. При условии стабильности этих источников тепла, достаточной теплоемкости калориметра, небольшой ньютоновской константы его и хорошей регулировки оболочки этот способ ставит калориметр в выгодные для работы с чувствительным термометром условия. Для регулировки оболочки мы ввели в калориметр второй термометр сопротивления, включенный в другой мост Уитстона, вместе с термометром сопротивления оболочки. Очень важной задачей управления температурой оболочки было, далее, создание надежного и чувствительного автоматического устройства, управляющего током нагревания оболочки.

§ 3. Важнейшие детали адсорбционного калориметра с постоянным теплообменом

1. Устройство собственно калориметров

Во внутреннюю оболочку подвешивается на изоляторах медный блок или вставляется на изолирующей подставке калориметрический стакан с жидкостью. Внутренняя оболочка соединяется со своей крышкой, как и ранее [11], фланцем с свинцовой прокладкой, затягиваемой винтами. Через выходящие наверх трубки этой крышки проходит ось мешалки (в калориметрах с жидкостью), выводы измерительного и регулирующего оболочку термометров сопротивления и нагревателя, служащего для калибровки прибора, а также адсорбционная трубка для газов или приспособления для разбивания ампул с адсорбентом под жидкостью.

В верхней части выходящие из крышки трубки проходят через текстолитовую крышку, верхний конец оси мешалки имеет также текстолитовую насадку с прорезом, в который входит металлический зуб привода мешалки. Таким образом, погруженная в керосин внутренняя оболочка полностью электрически изолирована от металлических частей внешней керосиновой оболочки; при сборке она соединяется с изолированной цепью экранов схемы измерительного гальванометра для предохранения от блуждающих токов.

Мы изготовили несколько калориметров разных размеров с соответствующими им внутренними оболочками. По мере надобности можно вставлять в керосиновую оболочку тот или иной из них, подключая его к схемам измерительного и регулирующего температуру оболочки мостов и к компенсационной схеме нагревателя. Необходимые небольшие изменения в сопротивлении плеч мостов и в мультипликаторах делаются без труда, основные же схемы измерения температуры, регулировки керосиновой оболочки и калибровки остаются без изменения.

Размеры калориметров приведены в табл. 1 вместе с характеристиками термометров, нагревателей, примерным количеством адсорбента и указанием чувствитель-

Таблица 1

Размеры калориметров прибора с постоянным теплообменом для измерения теплот адсорбции

№ калориметра и его назначение	Калориметрическая среда	Размеры в мм		Емкость в см³	Размеры рабочей части адсорбционных трубок						Сопротивления платиновых термометров в омах (при 20°)		Сопротивление нагревателя в омах	Сила тока в измерительном термометре в миллиамперах	Термометрическая чувствительность в градусах	Теплоемкость в калориях на градус (приближенно, в зависимости от жидкости)	Калориметрическая чувствительность (максимальная)	
					для адсорбции газов			ампул для смачивания жидкости										
		диаметр	высота		диаметр, мм	высота, мм	объем адсорбента в см³	диаметр, мм	высота, мм	объем адсорбента в см³	измерительного	регулирующего					в калориях	в калориях на г адсорбента
1. Универсальный	Жидкость	95	125	800	26	80	15	23	60	12	121,4	141,0	126,8	4,3	$1 \cdot 10^{-5}$	400—1 000	0,004	0,0004
2. Универсальный	Жидкость	81	96	400	26	50	10	23	50	9	120,1	109,6	106,0	5	$1 \cdot 10^{-5}$	200—500	0,002	0,0002
3. Для смачивания	Жидкость	53	66	100	—	—	—	15	26	3	102,0	78,8	69,3	5	$2 \cdot 10^{-5}$	50—150	0,001	0,0005
4. Для адсорбции газов	Медный блок . . .	нар. вн. 43 27		120	60	26	80	15	—	—	—	106,5	130,0	128,0	5	$1 \cdot 10^{-5}$	100	0,001	0,0001—0,00005

ности. Калориметр № 1 (рис. 1) имеет два отверстия для ампул, калориметры № 2 и № 3 — по одному.

Приведение в действие мешалок калориметров № 1—3 производится с помощью откидной передачи и конических шестеренок без употребления ремешков.

Калориметр № 4 (рис. 2) представляет собою две толстостенные (по 4 мм) медные трубы, вставленные одна в другую и соединенные вверху медной шайбой. Внутренняя труба (*3*) имеет дно, на ее наружной боковой поверхности имеется четырехзаходная винтовая борозда для бифиллярной намотки (на изолирующем слое бакелита) измерительного платинового термометра и константанового нагревателя. На поверхности внешней медной трубы имеется двухзаходная винтовая борозда для бифиллярной намотки регулирующего платинового термометра (*2*). Концы термометров и нагревателя соединяются в верхней части блока с медными изолированными проводами, которые, в свою очередь, неподвижно зажимаются между соединительной шайбой и наружной трубой блока; эти провода выходят наверх через крышку внутренней оболочки по трубкам. Адсорбционная трубка входит в середину медного калориметра (*4*).

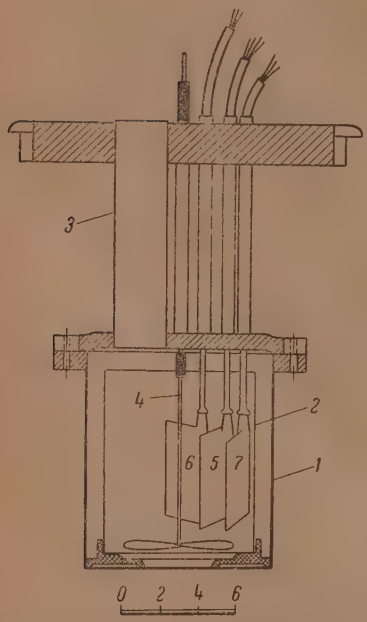


Рис. 1. Калориметр типа № 1, 2 и 3. *1* — внешняя оболочка; *2* — калориметрический стакан; *3* — трубка для ввода адсорбента; *4* — мешалка; 5 — нагреватель; *6* и *7* — термометры сопротивления

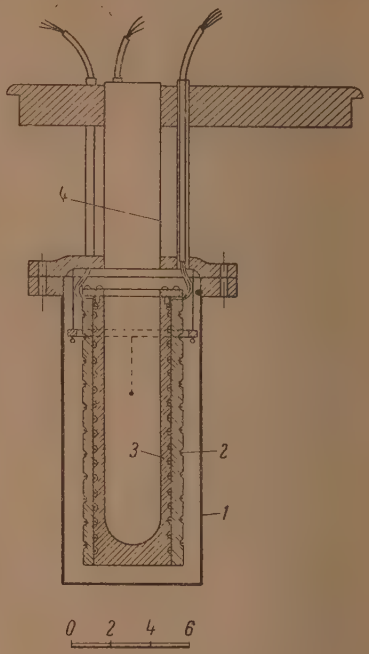


Рис. 2. Калориметр № 4. *1* — внешняя оболочка, *2* — винтовая борозда для регулирующего платинового термометра, *3* — внутренняя медная труба, *4* — труба для ввода гильзы с адсорбентом

Термометры сопротивления и нагреватели для калориметров с жидкостью готовились в основном так же, как и для третьей модели калориметра [8]. С обеих сторон слюдяной пластинки, на которой намотана платиновая проволока диаметром 0,05 мм, плотно закреплялись при помощи скобочек две тонкие слюдяные пластинки, и все это вместе помещалось в никелевый кожух, который запаивался по краям и припаивался к платиновому или медному наконечнику стеклянной трубочки. Термометр откачивался при 100°, после чего в него впускался сухой воздух, и стеклянная трубочка термометра заливалась пицеином. Готовый термометр помещался под пресс и присоединялся непосредственно к источнику городского тока в 110 V для основательного прогрева в течение нескольких часов. Нагреватель изготовлялся так же, но из константановой проволочки (диаметром в 0,1 мм), к каждому концу которой было припаяно по два медных провода.

2. Устройство адсорбционной трубки для адсорбции газов

Это устройство должно, во-первых, по возможности устранять неравномерную адсорбцию газа различными частями адсорбента, во-вторых, обеспечить быструю теплопроводность внутри трубки и, в-третьих, обладать небольшим мертвым объемом. Мы использовали примененный Бибом и Уилднером [13] способ расположения адсорбента между сеточками, обеспечив при этом свободный доступ газа между ними. В стеклянную трубку диаметром около 30 мм вставлялась серия расположенных друг над другом медных сетчатых тарелочек, на которые насыпался адсорбент слоем в 1—2 мм; тарелочки надевались на среднюю медную трубочку с боковыми отверстиями для подачи газа к тарелочкам. Сверху надевалась глухая тарелочка, чтобы предотвратить поглощение газа верхним слоем адсорбента и направить его в центральную трубку. Для уменьшения мертвого пространства в адсорбционную трубку вставлен стеклянный пыж [6]. Адсорбционная трубка предохранена тампоном из золотых стружек от попадания паров ртути [14, 15].

3. Устройство для разбивания ампул с откачанным адсорбентом под жидкостью

Калориметрические ампулы для смачивания под жидкостью откачанного адсорбента имели тонкое донышко и тонкий верх для одновременного разбивания снизу и сверху. Ампула вставлялась в патрон, на изоляторе которого укреплялась цилиндрическая корзиночка для ампулы, а сквозь верхнюю его часть проходил изолированный боек для ее разбивания. Через крышки внутренней оболочки проходила соответствующая трубка, в которую собранный патрон плотно вставлялся уже после сборки калориметра. Для замены ампулы надо только вынуть патрон и перезарядить его *.

4. Устройство автоматически управляемой керосиновой оболочки

Из рис. 3 видно, что эта оболочка сделана аналогично оболочке калориметра Ильина и Киселева [11] со следующими усовершенствованиями:

а) Нагреватели *1*, *2* расположены внутри подымающей керосин трубы, что исключает местные перегревы жидкости. Нагревателей этих два: один, состоящий из трех секций по 80Ω, которые можно включать от 120 V вручную как последовательно, так и параллельно для грубой подгонки температуры оболочки при настройке или в случае необходимости вызвать резкое ее нагревание. Второй нагреватель в 500 Ω является анодной нагрузкой управляющего оболочкой тиратронного фотореле с пропорциональным режимом; он и работает во время опытов, включая и главные периоды при небольшом выделении тепла в калориметре. Ток в нем держится обычно около 20 mA, несколько усиливаясь во время главного периода.

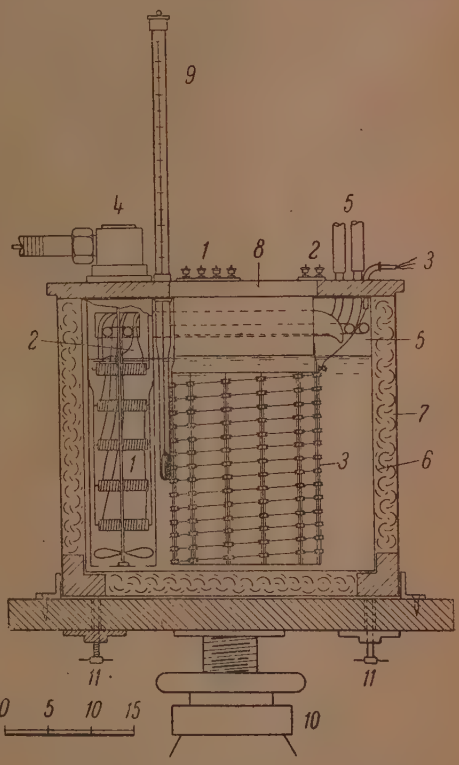


Рис. 3. Автоматически управляемая керосиновая оболочка

б) Платиновый термометр сопротивления оболочки *3* намотан на каркас со стек-

* Если только вес адсорбента в ампуле мог быть определен без взвешивания стекла.

лянными изоляторами и клеммами, к которым подведены медные выводы. Для намотк и была употреблена голая платиновая проволока диаметром 0,1 мм.

в) Мешалка *4* приводится в действие металлической гибкой передачей от синхронного мотора, что гарантирует стабильность размешивания.

г) В холодильник *5*, расположенный в разбрасывающем керосин подковообразном жолобе (во избежание местных переохлаждений [11]), подается термостатированная жидкость из «ультратермостата».

д) Керосиновая оболочка *6* в теплоизолирующем чехле *7* на трех установочных винтах *11* расположена на передвижном столике. Столик можно поднимать и опускать с помощью вертикального винта *10* и отодвигать в сторону по трем рельсам, на которые опираются его ножки, с помощью зубчатой передачи и кремальеры. При откачке адсорбционной трубки в опытах по адсорбции газов под нее подводится печь. Моторы мешалок передвигаются вместе с калориметром, что позволяет проводить опыты по теплотам смачивания, отодвинув калориметр от адсорбционной трубки для газов.

Для предварительной настройки керосиновой оболочки и ее грубого контроля служит термометр Бекмана.

5. Устройство кабины

Для защиты и термостатирования окружающего калориметр пространства он помещен в кабину. В кабине расположены ванны для измерительного моста, нормального элемента и эталонного сопротивления цепи нагревателя, эталоны и штепсельные магазины сопротивлений, служащие плечами регулировочного моста, делителями напряжений и сопротивлениями компенсационной схемы, а также последовательными сопротивлениями в цепи батарей, питающих оба моста. В кабине расположена большая вертикальная труба, в которой помещаются вентилятор, холодильник и нагреватель. Контактный термометр с магнитной настройкой управляет нагревателем шахты. В кабине расположено еще два вентилятора, один из которых на валу мотора мешалки оболочки калориметра. Температура кабины записывается потенциометром, к которому присоединен дифференциальный термоэлемент из 75 медь-константановых термопар, холодные спаи которого погружены в оболочку калориметра. Кабина термостатируется в пределах 0,03°. Комната также грубо термостатируется в пределах 0,2—0,5°.

6. Главный гальванометр и переключатели к нему

Главным измерительным гальванометром служит зеркальный гальванометр Цернике с подвесной системой *E* *.

Для устранения мешающей отсчетам тряски мы применили подвес Мюллера [16], установив его на прочно заделанной в стене полке. Подвес присоединен к линии экранов измерительной схемы и защищен от движений воздуха медной камерой с крышкой и небольшим отверстием перед зеркальцем гальванометра. Установка гальванометра Цернике на подвесе Мюллера устранила горизонтальные колебания зеркальца и сильно уменьшила вертикальные колебания, сделав их почти незаметными.

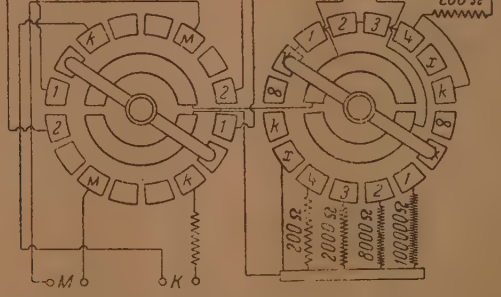


Рис. 4. Схема переключателя гальванометра измерительного моста

Отсчетная труба с установочными винтами смонтирована на консоли, укрепленной на стене над гальванометром. Шкала находится на расстоянии около 5 м от галь-

* Внутреннее его сопротивление составляет 50 ом, период 7 сек., магнитный шунт установлен в положение максимальной вольтовой чувствительности (0,16 микровольт на 1 мм шкалы, расположенной на расстоянии 1 м). Критическое сопротивление 200 ом.

ванометра и снабжена кремальерой для предварительной настройки. Применив трубу с большим увеличением, мы повысили чувствительность в 5 раз, т.е. до 0,03 микровольта на 1 мм шкалы; эта чувствительность соответствует повороту зеркальца на угол в 4 сек. и изменению температуры в 0,0001°; можно отмечать при этом смещения на 0,2 мм шкалы, т. е. $0{,}6 \cdot 10^{-8}$V. В последнее время мы установили дополнительно автоколлимационную трубу с чувствительностью в 1 сек., что позволило отмечать 10^{-9}V, т. е. 10^{-5}°.

Провода от гальванометра — оба рядом — закреплены на эбонитовых изоляторах и подведены к переключателю (рис. 4). Переключатель состоит из двух курбельных устройств, первое из которых служит для разрыва цепи гальванометра, включения его на стандартное критическое сопротивление и на испытуемую схему с постепенным увеличением его чувствительности (5 ступеней). Нерабочее положение этого переключателя на критическом сопротивлении рядом с положением разрыва (∞) (рис. 4). В этом положении трубы настраиваются на нуль. Далее включается рабочая цепь через уменьшающиеся последовательные сопротивления (положения 1—4). При этом параллельно остается включенным сопротивление в 200 ом, т. е. гальванометр все время находится в предельно-апериодическом состоянии. В следующем положении x гальванометр непосредственно присоединен к полукольцам второго курбельного переключателя, который присоединяет его к испытуемым схемам. Наконец, последнее положение первого курбельного переключателя (рядом с положением x) снова замыкает гальванометр на критическое сопротивление, что удобно для быстрой проверки нулевого положения при работе на полной чувствительности (в положении x). Неизменность нуля при переключении с первого положения (рядом с положением разрыва) на критическом сопротивлении на последнее (рядом с положением x) и при положении разрыва свидетельствует об отсутствии термотоков в цепи гальванометр—переключатель. Так как сопротивление компенсатора равняется 92 омам, то при положении K второго переключателя, когда гальванометр присоединен к компенсатору, автоматически включается последовательно еще около 100 ом для приведения гальванометра в предельно-апериодическое состояние. В положении M включен измерительный мост*.

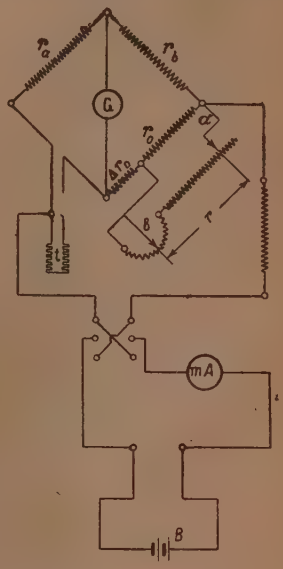


Рис. 5. Схема измерительного моста

Во избежание появления термотоков все латунные контакты, включая щетки и сделаны из одного куска латуни. Щетки прижимаются двумя пружинами независимо от степени нажатия на ручку. Подводящие провода укрепляются винтами на верхней, стороне текстолитовой панели. Все приспособление погружено на ножках в латунную ванну, залитую перегнанным керосином, которая в свою очередь заключена в деревянный полированный ящичек с крышкой из плексиглаза. Латунная ванна включена в цепь защитных экранов.

7. Измерительный мост и устройство для автоматической записи хода калориметра

Схема измерительного моста приведена на рис. 5. Здесь r_a и r_b — постоянные и равные сопротивления двух его плеч (по 272 ома), третье сопротивление t представляет платиновый термометр, а параллельно части r_0 (равной 100 омам) четвертого постоянного сопротивления включен высокоомный курбельный магазин сопротивления r, изменение сопротивления которого компенсирует изменение сопротивления термометра, происходящее при изменении температуры калориметра.

Изменение сопротивления r вручную через контакт a или автоматически через контакт b поддерживает мост в равновесии во время опыта при изменении сопротивления платинового термометра в калориметре. Оно и записывается наблюдателем или самописцем как температурный ход калориметра.

Мы построили свободный от термотоков и безиндукционный мост, состоящий из смонтированных на маленьком текстолитовом круге бифилярных манганиновых сопротивлений, выводы которых расположены очень близко друг к другу. Так как сопротивления измерительных платиновых термометров больше 100 ом и не одинаковы у разных вставных калориметров, то последовательно с сопротивлением $r_0 = 100$ омам компенсирующего плеча включается добавочное сопротивление Δr_0, постоянное для каждого

* Положения *1* и *2* используются для подключения других схем.

термометра и каждой узкой области температур измерения. Эта четвертая катушка сопротивления является сменной. Текстолитовый круг вместе с сопротивлениями погружается в латунную ванну с перегнанным керосином, которая также соединяется в цепь экранов.

Для удобства наблюдения хода калориметра мы установили также и автоматическое записывающее устройство, использовав потенциометр «Micro-Max». Его реохорд мы включили последовательно с высокоомным курбельным магазином, так что они вместе составляют сопротивление r (рис. 5). Гальванометр самописца управляется дифференциальным фотореле, на фотоэлементы которого отражается свет от зеркальца главного гальванометра. Дифференциальное фотореле (рис. 6) представляет мост, два плеча которого R_1 и R_2 составляют постоянные сопротивления по 5000 ом, а два других являются триодами лампы 6N7. Сопротивления каждого из триодов управляются соответствующими фотоэлементами. Мост питается от кенотронного выпрямителя, смещения на сетки триодов задаются потенциометром от селенового выпрямителя.

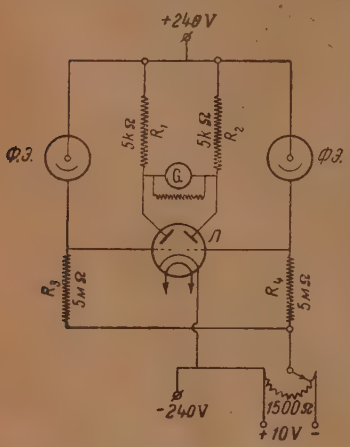


Рис. 6. Схема дифференциального фотореле

При отклонении главного гальванометра зайчик смещается от одного фотоэлемента к другому, ламповый мост выходит из равновесия, и гальванометр самописца заставляет сдвинуться контакт b на реохорде (рис. 5), что снова приводит в равновесие измерительный мост.

Сопротивление реохорда составляет 25 ом, что соответствует полной ширине ленты в 250 мм, т. е. 1 мм ленты соответствует 0,1 ом в сопротивлении r. Поэтому при достаточно больших r (более 15 000 ом) точность автоматической записи соответствует также 0,00001°.

8. Схема нагревателя калориметра (компенсационная)

В основном схема эта такая же, как у второй модели нашего калориметра; изменения связаны с применением гальванометра Цернике с низким критическим сопротивлением (200 ом), в связи с чем использован низкоомный компенсатор Диссельхорста [28]. Ввиду большой чувствительности к напряжению были приняты меры к тому, чтобы уменьшить термотоки и предохранить схему гальванометра от попадания блуждающих токов. Поэтому двойной переключатель для обращения измеряемого напряжения одновременно с обращением тока в компенсаторе (для исключения влияния термотоков) и переключатель, подводящий к компенсатору то или иное измеряемое напряжение (с делителя нагревателя или с делителя последовательно с нагревателем включенного эталона сопротивления) были сделаны также из одного куска латуни и погружены в ванну с перегнанным керосином. Ванна включена в изолированную цепь экранов. Ток в компенсаторе устанавливается в 1 миллиампер компенсацией электродвижущей силы нормального элемента Вестона на эталонном сопротивлении в 1018,4 ома, включенном последовательно с сопротивлением компенсатора Диссельхорста. Так как это сопротивление много больше критического сопротивления гальванометра, то компенсация нормального элемента производится при положении *4* первого переключателя гальванометра (рис. 4).

Реле пуска или остановки секундомера одновременно с переключением тока большой батареи с балластного сопротивления на нагреватель или обратно было устроено по той же схеме, как и ранее [11], но на коромысле переключателя укреплены «свинки», что исключает разбрызгивание ртути.

9. Схема моста, регулирующего температуру керосиновой оболочки калориметра

Как мы уже указывали, регулирование оболочки для создания условий постоянного теплообмена между нею и калориметром на всем протяжении калориметрического опыта осуществлялось мостом Уитстона с платиновыми термометрами сопротивления в двух его плечах: одним в калориметре и другим в керосиновой оболочке (рис. 7). Постоянными сопротивлениями остальных двух плеч служили прецизионные штепсельные магазины сопротивлений. Равновесие моста регулировалось высокоомным прецизионным курбельным магазином сопротивления, включенным параллельно одному из штепсельных магазинов.

При заданной температуре калориметра, т. е. при заданном сопротивлении расположенного в нем регулирующего термометра, равновесие регулирующего моста зависит от сопротивления термометра оболочки и от выбора сопротивления управляющего плеча с параллельным курбельным магазином. Для сохранения моста в равновесии при заданном сопротивлении управляющего плеча сопротивление термометра оболочки должно увеличиться или уменьшиться, т. е. должна соответственно измениться температура оболочки. Поэтому при подготовке опыта сопротивление на курбельном магазине подбиралось так, чтобы ход калориметра стал близким к нулевому, т. е., чтобы температура оболочки была ниже температуры калориметра как раз настолько, чтобы из калориметра отводилось тепло трения мешалки и джоулево тепло, выделяемое в нем измерительным и регулирующим термометрами. После этого в течение всего опыта этот постоянный теплообмен поддерживался автоматически.

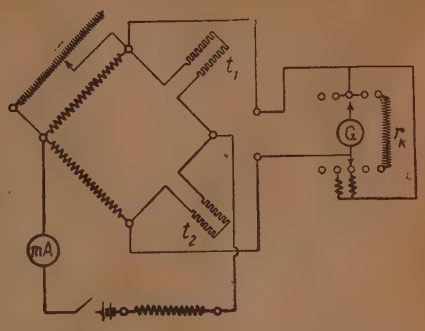


Рис. 7. Схема моста, регулирующего температуру керосиновой оболочки калориметра

Зеркальный гальванометр регулирующего моста включается указанным на схеме ключом. Гальванометр расположен на изоляторах на консоли стены. На расстоянии около 1 м от него расположен осветитель, фокусирующий изображение нити на зеркальце гальванометра. Перед зеркальцем гальванометра расположена длиннофокусная линза, придающая четкость краям зайчика, отбрасываемого зеркальцем гальванометра на расположенное на расстоянии трех метров от него фотореле.

10. Фотоэлектрическое реле, управляющее нагревателем керосиновой оболочки калориметра

Нами был принят пропорциональный режим работы фотореле с фазовым управлением анодным током тиратрона. Схема изготовленного нами фотореле изображена на рис. 8. При изменении освещения фотоэлемента происходит соответствующее изме-

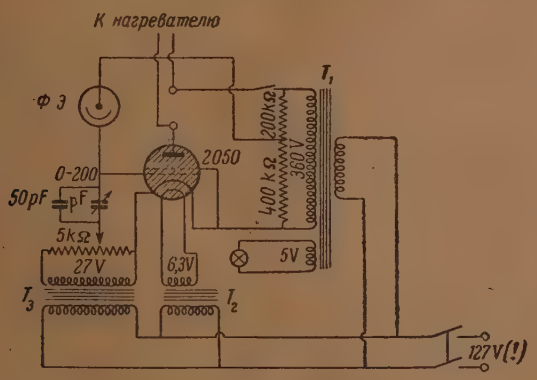


Рис. 8. Схема фотоэлектрического реле с фазовым управлением тиратроном

нение сдвига фазы напряжения на сетке, в связи с чем соответственно усиливается или ослабевает анодный ток тиратрона 2050, который непосредственно нагревает оболочку. Фотореле питается стабильным напряжением в 127 V. Настройка осуществляется

с помощью а) раздвижной ширмы перед фотоэлементом, б) регулировки смещения на сетке тиратрона и в) регулировки переменного конденсатора *.

При нормальной работе калориметра колебания анодного тока реле происходят в интервале не более 5 миллиампер. В главном периоде анодный ток усиливается, но реле обычно успевает разогреть оболочку, и температура оболочки следует за температурой калориметра так, что заданная настройкой регулирующего моста постоянная разность их температур сохраняется в пределах десятитысячных долей градуса, что и обеспечивает режим работы с постоянным теплообменом.

11. Ультратермостат

Для стабильной работы терморегулятора оболочки необходимо предварительно термостатировать жидкость, поступающую в ее змеевик. Мы использовали для этого «ультратермостат» с контактным термометром с винтовой настройкой магнитом. Циркуляционный насос заставляет термостатированную в ультратермостате в пределах 0,01° жидкость циркулировать через змеевик оболочки калориметра и через другой змеевик, расположенный в электрическом холодильнике, что обеспечивало стабильность охлаждения.

§ 4. Примеры опытов, проведенных в калориметре с постоянным теплообменом

1. Пример опыта по адсорбции пара со сравнительно небольшим главным периодом (около 15 мин.)

Адсорбент — косточковый активированный уголь, адсорбируемое вещество — пары метилового спирта. В первой графе табл. 2 дано время отсчета в минутах; во второй — сопротивление высокоомного курбельного магазина сопротивлений r измерительного моста в омах и в последней — температура керосиновой оболочки по термометру Бекмана t в градусах. Впуск метилового спирта сделан после 18 минут.

Таблица 2

Протокол опыта по адсорбции паров метилового спирта косточковым активированным углем

τ	r	t	τ	r	t	τ	r	t
0	10828,0	—	19	10835	—	36	10850,2	—
2	10828,0	—	20	10843	—	38	10849,9	1,035°
4	10827,6	1,032°	21	10846,0	—	40	10849,7	—
6	10827,4	—	22	10847,0	—	42	10849,5	—
8	10827,3	—	24	10849,3	—	44	10849,2	1,035°
10	10827,0	—	26	10850,2	1,035°	46	10848,9	1,035°
12	10826,7	—	28	10850,6	—	48	10848,7	—
14	10826,5	—	30	10850,7	1,035°	50	10848,5	—
16	10826,2	1,032°	32	10850,8	—	52	10848,2	—
18	10825,9	1,032°	34	10850,5	—	—	—	—

Приведенные в табл. 2 наблюдения изображены графически на рис. 9. На оси ординат слева отложено сопротивление в омах параллельного курбельного магазина r, а справа для сопоставления — температура керосиновой оболочки по термометру Бекмана в градусах Цельсия t. Для наглядности масштаб выбран соответственно чувствительности обоих термометров, т. е. 0,1 ома на параллельном магазине и 0,001° по термометру Бекмана изображаются одинаковым отрезком на оси ординат. Из этого графика видно, что один и тот же подъем температуры с помощью нашего электрического термометра измерялся в 100 раз точнее, чем с помощью термометра Бекмана. На оси абсцисс отложено время в минутах.

* Все части фотореле смонтированы на угловой эбонитовой панели и помещены в ящик; на вертикальной панели расположены контрольные приборы и ручки настройки. Фотоэлемент расположен в том же ящике, и перед ним помещена труба с раздвижной ширмой, направленная на зеркальце гальванометра, снабженная шкалой, по которой можно следить за положением зайчика.

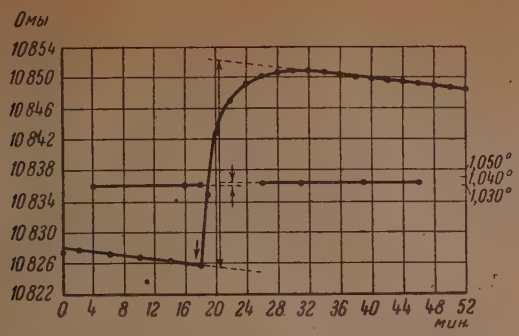


Рис. 9. Температурный ход калориметра при адсорбции паров метилового спирта косточковым активированным углем

2. Пример опыта по адсорбции пара с растянутым главным периодом (70 мин.)

Ход этого опыта (адсорбция паров метилового спирта на $BaSO_4$ при низких давлениях) изображен на рис. 10. На осях координат отложены те же величины, что и на предыдущем рисунке. Впуск сделан после 24 минуты.

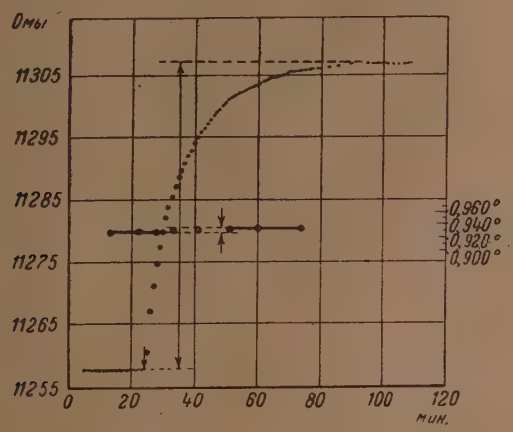


Рис. 10. Температурный ход калориметра при адсорбции пара с растянутым главным периодом

3. Пример опыта по адсорбции жидкости (измерения теплоты смачивания) и пример калибровки калориметра

Адсорбент — откачанный и отпаянный в ампуле порошок $BaSO_4$, жидкость — вода.

а) Калибровка. На рис. 11 приведен пример калибровки калориметра для этого опыта. Калибровка калориметра производилась измерением работы тока при нагревании компенсационным методом. Расчет изменения сопротивления измерительного термометра калориметра производился по следующей формуле [8]:

$$\Delta R = \frac{r_0^2 (r_2 - r_1)}{r_1 r_2 + (r_1 + r_2) r_0 + r_0^2}, \qquad (1)$$

где ΔR — изменение сопротивления термометра калориметра, r_0 — низкоомная часть компенсирующего плеча измерительного моста, к которой параллельно присоединен высокоомный курбельный магазин, r_1 и r_2 — сопротивления параллельного курбельного магазина, полученные экстраполяцией начального и конечного ходов к моменту середины нагревания. В приведенном на рис. 11 примере изменение сопротивления термометра $\Delta R'$ равнялось 0,01395 ома.

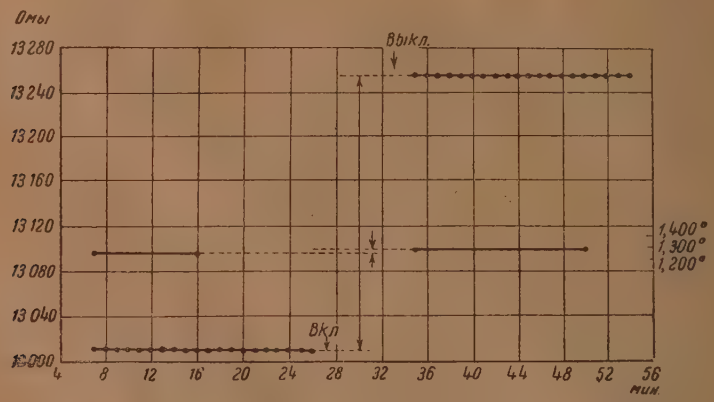


Рис. 11. Температурный ход калориметра при его калибровке

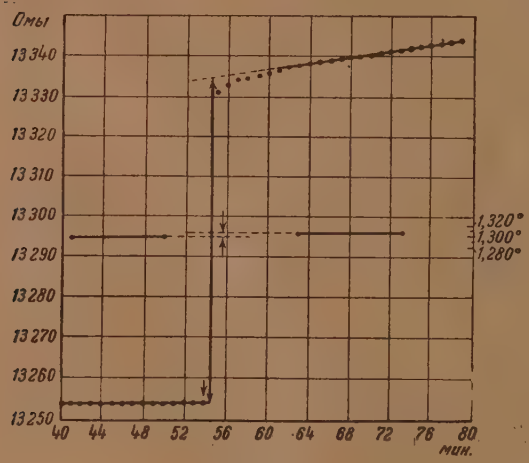


Рис. 12. Температурный ход калориметра при определении теплоты смачивания

Во время нагревания производилась компенсация напряжения на нагревателе и на последовательно с ним включенном эталоне сопротивления. Мощность тока в нагревателе W рассчитывалась по прежней формуле [11].

Для данного опыта $W = 0{,}32429$ ватт и количество тепла, выделившееся во время нагревания, $Q' = 27{,}90$ кал. Поскольку нас интересует определение теплового эффекта адсорбции в калориях, а определение теплоемкости системы с помощью нагревателя служит лишь для целей калибровки, абсолютное значение теплоемкости C нам не нужно. Поэтому теплоемкость мы выражаем в калориях на ом, деля Q' на соответствующее изменение сопротивления термометра:

$$MC = \frac{Q'}{\Delta R'}, \qquad (2)$$

где M представляет обратную величину произведения температурного коэффициента сопротивления платины на сопротивление термометра при 0° С *.

В приведенном примере $MC = 2000$, в то время как параллельное определение дало 1999; расхождение составляет 0,5 ‰, что не превышает точности измерения времени секундомером.

б) Смачивание адсорбента. После определения теплоемкости системы и регистрации ровного хода была разбита ампула с адсорбентом и произведено дальнейшее наблюдение хода термометра (рис. 12). В опытах по определению теплоты смачивания конечный ход обычно не бывает параллелен начальному, а становится более положительным, так как трение суспензии порошка адсорбента больше трения чистой жидкости. В данном опыте $r_1 = 13254{,}2$ ома, $r_2 = 13333{,}8$ ома, изменение сопротивления термометра ΔR равнялось 0,00444 ома. Количество тепла, выделившееся при смачивании адсорбента, рассчитывалось по формуле $Q = MC\Delta R$ и в этом опыте равнялось 8,88 кал, или 0,787 кал/г.

§ 5. Сопоставление калориметрической чувствительности

В заключение сопоставим достигнутые в работах по адсорбционной калориметрии результаты в отношении калориметрической чувствительности, полученные с калориметрами различных типов, почти не указывая результатов, полученных с калориметрами одного и того же типа в работах разных авторов. За меру чувствительности для сравнения различных приборов мы примем чувствительность, отнесенную к 1 г адсорбента, так как увеличение количества адсорбента всегда желательно, потому что оно позволяет измерить адсорбированные количества и дифференциальные теплоты в более узком интервале изменений давления или концентрации.

Таблица 3

Сравнение чувствительности адсорбционных калориметров для измерения тепло адсорбции газов

№ по порядку	Тип калориметра	Авторы	Год публикации	Чувствительность (калории на 1 г адсорбента)
1	Ледяной калориметр	Титов [17]	1910	0,005
2	Калориметр с испаряющейся жидкостью (SO_2 при —10° С)	Вильямс [18]	1916/17	0,006
3	Ледяной калориметр	Лэмб и Кулидж [19]	1920	0,03
4	Калориметр с жидкостью и электрической калибровкой	Пирс и Мак Кинли [20]	1928	0,06
5	Калориметр с медным блоком в вакуумной оболочке и электрической калибровкой	Магнус и Кельберер [21], Магнус и Гибенхайн [3]	1927 1929	0,0003—0,0005
6	Калориметр в сосуде Дьюара в термостате	Уорд [31]	1931	0,00005—0,0005
7	Калориметр с термопарой внутри адсорбента и вакуумной оболочкой	Гарнер и Вил [1]	1935	0,001—0,003
8	Калориметр с термопарой на металлической стенке и вакуумной оболочкой	Биб и Орфильд [5]	1937	0,001
9	То же с электрической калибровкой	Биб, Биско, Смит и Уэндль [6]	1947	0,001
10	Калориметр с жидкостью и электрической калибровкой	Киселев, Древинг и Рунов [22, 8]	1945	0,01—0,02
11	Калориметры с постоянным теплообменом	Киселев А. В., Киселев В. Ф., Микос, Муттик, Рунов и Щербакова	1949	0,00005—0,0002

* Введя эти величины, легко выразить, если это требуется, теплоемкость калориметрической системы в калориях на градус.

В табл. 3 сделано сопоставление чувствительности в кал/г для калориметров, примененных для измерения теплот адсорбции газов, а в табл. 4 — для калориметров, примененных для измерения теплот адсорбции жидкостей (теплот смачивания).

В случае адсорбции газов наибольшая чувствительность была достигнута в калориметрах, построенных в лаборатории Магнуса [3] (№ 5 в табл. 3), Уорда [31] (№ 6), Гарнера [4] (№ 7), Биба [5, 6] (№ 8 и 9) и в нашей лаборатории (№ 11). Первые три калориметра представляют калориметры с вакуумной рубашкой, погруженной в термостат; калориметр Магнуса с медным блоком обладает наибольшей надежностью. Однако все они, будучи погружены в изотермическую внешнюю среду, обладают переменным теплообменом. Это обстоятельство не позволяет получать надежные результаты при растянутом выделении малых количеств тепла в главном периоде калориметрического опыта.

Таблица 4

Чувствительность адсорбционных калориметров для измерения теплот адсорбции жидкостей (теплот смачивания)

№ по порядку	Тип калориметра	Авторы	Год публикации	Чувствительность (калории на 1 г адсорбента)
1	Ледяной калориметр	Беллати и Финацци [23]	1900—1902	(около 0,05)
2	Калориметр с двумя жидкостями и изотермической оболочкой	Гурвич [24]	1915	0,03
3	Калориметр — сосуд Дьюара	Кройт и Ван-дер-Спик [25]	1919	0,02
4	То же с грубо-адиабатической оболочкой	Пэтрик и Гримм [9]	1920	0,01—0,02
5	Калориметр — сосуд Дьюара в изотермической бане, с электрической калибровкой	Гаркинс и Дальстром [26], Бойд и Гаркинс [27]	1930—1942	0,001—0,002
6	Калориметр металлический с регулируемой вручную адиабатической оболочкой и электрической калибровкой	Ильин и Киселев [10, 11]	1934—1939	0,01—0,1
7	Калориметр металлический с автоматически регулируемой адиабатической оболочкой и электрической калибровкой	Ивинг и Бауер [12]	1937	0,05—0,1
8	Калориметр металлический с термометром сопротивления, изотермической оболочкой и электрической калибровкой	Киселев и Красильников; Киселев, Рунов и Герцева [8]	1940 1944	0,001—0,01
9	Калориметры металлические с постоянным теплообменом	Киселев А. В., Киселев В. Ф., Микос, Муттик, Рунов и Щербакова	1949	0,0005—0,002

Построенный в нашей лаборатории калориметр (№ 11 в табл. 3) с постоянным теплообменом наряду с наиболее высокой чувствительностью

обладает и большей надежностью, так как является пригодным для измерений теплот адсорбции, выделяющихся в течение более длительного времени. Указанная в таблице чувствительность может быть еще реализована полностью в опытах с главными периодами длительностью до 30 мин. При длительности главного периода до часа и более практически реализуемая чувствительность несколько уменьшается в результате неизбежных небольших нарушений стабильности, связанных с расположением установки в неудобной комнате. Однако с несколько меньшей чувствительностью можно производить измерения вполне надежно, так как принцип постоянства теплообмена это позволяет: для определения изменения температуры калориметра в главном периоде опыта экстраполировать приходится практически параллельные линейные ходы начального и конечного периода, а не искривленные различным образом ходы, как в случае калориметров, теплообмен которых во время опыта изменяется сложным образом.

В табл. 4 сопоставлена чувствительность, достигнутая в калориметрах основных типов, примененных для измерения теплот адсорбции жидкостей (теплот смачивания).

Наивысшая чувствительность была достигнута в калориметре, построенном в лаборатории Гаркинса (№ 5 в табл. 4) и в нашем калориметре (№ 9). Калориметры Ильина и Киселева (№ 5) и Ивинга и Бауера (№ 6) обладают преимуществами постоянного теплообмена; в нашем последнем калориметре (№ 9) постоянство теплообмена улучшено и достигнута большая чувствительность.

Таким образом, описанный в этой работе калориметр с постоянным теплообменом сочетает в себе преимущества высокой чувствительности с надежностью измерения*.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору А. В. Фросту, поддержавшему эту работу в тяжелые годы войны, академику М. М. Дубинину за его постоянный интерес и поддержку и профессору М. М. Попову за ценные советы и предоставление некоторых приборов.

Выводы

1. Рассмотрены трудности, возникающие при непосредственном измерении теплот адсорбционных процессов.

2. Описан чувствительный автоматический калориметр с постоянным теплообменом для измерения теплот адсорбции газов и жидкостей.

В постройке установки принимали большое участие механики В. С. Бронштвагер и Ф. А. Мевис, которым авторы выражают свою глубокую благодарность.

Лаборатория адсорбции
Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова
и
Лаборатория сорбционных процессов
Института физической химии
Академии Наук СССР

Поступила
24.VII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Schwab, W. Brennecke, Z. phys. Chem., B. 16, 19, 1932.
2. См. обзор. R. A. Beebe, Handbuch der Katalyse, 4, 473, 1943.
3. A. Magnus, H. Giebenhain, Z. phys. Chem., A143, 265, 1929.
4. W. E. Garner, F. J. Veal, J. Chem. Soc., 1436, 1935.
5. R. A. Beebe, H. M. Orfield, J. Am. Chem. Soc., 59, 1627, 1937.

* Для работы при очень низких и при очень высоких температурах мы разрабатываем в настоящее время новую модель калориметра с управляемыми металлическими оболочками.

6. R. A. Beebe, J. Biscoe, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Am. Chem. Soc., **69**, 95, 1947; R. A. Beebe, M. Polley, W. R. Smith, C. B. Wendell, ibid., **69**, 2294, 1947.
7. E. Lange, G. Messner, Naturwiss., **33**, 521, 1927.
8. А. В. Киселев, А. Д. Рунов, Н. С. Герцева, Учен. записки МГУ, физ.-хим. сборн. **86**, 147, 1946.
9. W. A. Patrick, F. V. Grimm, J. Am. Chem. Soc., **43**, 2144, 1921.
10. Б. В. Ильин, А. В. Киселев, Журн. общ. хим., **4**, 498, 1934. Kolloid Zt., **66**, 28, 1934.
11. Б. В. Ильин, А. В. Киселев, Журн. физ. хим., **13**, 660, 1939.
12. D. T. Ewing, G. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1548, 1937.
13. R. A. Beebe, E. L. Wildner, J. Am. Chem. Soc., **56**, 642, 1934.
14. A. Lendle, Z. phys. Chem., **A172**, 77, 1935.
15. L. A. Wooten, C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **65**, 113, 1943.
16. R. Müller, Ann. der Physik, **5** (5) 613, 1929.
17. А. А. Титов, Об адсорбции газов углем, Москва, 1910; Z. phys. Chem., **74**, 641, 1910.
18. A. M. Williams, Proc. Roy. Soc. (Edinburgh), **37**, 161, 1916/17.
19. A. Lamb, A. S. Coolidge, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1146, 1920.
20. J. N. Pearce, L. McKinly, J. Phys. Chem., **32**, 360, 1928.
21. A. Magnus, W. Kälberer, Z. anorg. allg. Chem., **164**, 163, 1927.
22. А. В. Киселев, В. П. Древинг, А. Д. Рунов, ДАН, **46**, 310, 1945.
23. M. Bellati, L. Finazzi, Atti del R. Jst. Veneto, **61**, 503, 1902.
24. Л. Гурвич, ЖРФ-ХО, **47**, 805, 1915.
25. H. R. Kruyt, van-der-Speek, Kolloid Z., **24**, 145, 1919.
26. W. D. Harkins, R. Dahlstrom, Ind. Eng. Chem., **22**, 897, 1930.
27. G. Boyd, W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1195, 1942.
28. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, ОНТИ, Москва, 1934
29. См. W. Swietoslawski, Microcalorimetry, pp. 127—129, New York, 1946.
30. E. P. Barrett, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3088, 4006, 1933.
31. A. F. H. Ward, Proc. Roy. Soc., **A133**, 506, 1931.

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА ПОРИСТОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ-КАТАЛИЗАТОРА НА РЕАКЦИЮ ПАРОФАЗНОГО ГИДРОЛИЗА ХЛОРБЕНЗОЛА

И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн

Величина удельной поверхности пористых носителей и катализаторов не может служить достаточным критерием, определяющим их качество. Опыт показал, что характер пористости трегера и катализатора при данной величине удельной поверхности играет важную роль в явлениях катализа. Как известно, активированные угли, силикагели, алюмогели и другие технические адсорбенты, нашедшие себе широкое применение в контактном катализе, имеют поры различных размеров. В них различают в основном три системы пор: микропоры с радиусом пор меньшим $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ см, переходные, или транспортные, поры с размерами $2{,}5 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-4}$ см и макропоры, радиус которых превышает $5 \cdot 10^{-4}$ см. Микропоры создают внутреннюю поверхность катализатора, которая достигает сотен квадратных метров, а переходные поры служат в качестве пор, транспортирующих реагирующие вещества внутрь зерна катализатора. Диффузия реагирующих веществ к внутренней поверхности катализатора должна оказывать существенное влияние на протекание большинства каталитических реакций.

К сожалению, изучение пористых подкладок и катализаторов с точки зрения их внутренней структуры находится в самой зачаточной стадии. Из работ, имеющих отношение к выяснению структуры пористых тел и их влиянию на скорость каталитических процессов, можно назвать работы Чуфарова с сотрудниками [1], в которых изучалось влияние пористости силикагеля (служившего носителем платинового катализатора) на скорость окисления сернистого газа. Так, например, в работе Чуфарова, Агафонова и Татиевской [2] показано, что выход SO_3 повышается с 42 до 99% при изменении пористости силикагеля с 20 до 70%. Однако эти авторы все свои выводы делают на основании изучения суммарной пористости силикагеля, которая не отражает истинной картины внутренней структуры последнего. В последнее время опубликованы работы Борескова [3, 4], в которых подробно рассматривается влияние процессов переноса реагирующих веществ и тепла на протекание промышленных реакций на пористых катализаторах.

В настоящей работе мы поставили себе целью исследовать влияние характера пористости силикагелей на их каталитическую активность по отношению к реакции парофазного гидролиза хлорбензола. Объектом исследования была выбрана реакция омыления хлорбензола парами воды с образованием фенола и соляной кислоты, так как она катализируется силикагелем, пористость которого мы имеем возможность регулировать разработанными в нашей лаборатории методами.

Гидролиз хлорбензола водой в парообразной фазе протекает очень медленно и дает очень низкий выход фенола. В качестве ускорителя этой реакции были предложены различные пористые вещества, как, например, боксит, свободная от железа окись алюминия, кизельгур, активные земли, силикагель и др. Тищенко, Гутнер, Фаерман и Щигельская [5] испытали в качестве носителя катализатора алюмогель, гидрат окиси магния, пемзу и силикагели. Наиболее активным оказался силикагель, на который одновременно нанесены хлориды магния и меди.

Наиболее подробно исследованы реакции каталитического замещения галоида на гидроксил в ароматическом ряду Л. Х. Фрейдлиным, Г. А. Фридман и А. И. Лебедевой [6—10]. В ряде работ эти авторы установили, что силикагель сам по себе, без специальных добавок, является катализатором этой реакции. Ими также установлено, что все минеральные примеси, за исключением меди и ее соединений, дезактивируют силикагель частично или полностью. Медь, кроме активирующего действия, способна оказывать регенерирующее действие на силикагель, отравленный минеральными солями. Авторы считают, что гидроксильные группы на поверхности силикагеля являются активными центрами, на которых реакция протекает через промежуточную стадию эфирообразования. Термическую дезактивацию силикагеля они объясняют потерей воды, уменьшением гидроксильных групп.

Отнюдь не опровергая данной точки зрения, мы полагали, что при рассмотрении механизма парофазного гидролиза хлорбензола нельзя пренебрегать характером пористости и доступностью поверхности применяемых силикагелей.

Следует отметить, что еще Тищенко и Чурбаков [11] наблюдали зависимость выхода фенола от структуры применяемого силикагеля; однако никаких заключений на основании их результатов сделать нельзя, так как структура силикагеля ими не изучалась, а в опубликованной работе приведена лишь активность этих гелей по бензолу.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов и определение их структуры

Исходным материалом для получения силикагелей служило жидкое стекло, модуль которого равен 3,9 и удельный вес 1,12. В качестве коагулятора применялась серная кислота. Характер пористости силикагелей регулировался по разработанному в нашей лаборатории методу [12] — изменением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости. Мы получили несколько серий образцов силикагеля с различной внутренней структурой. Во всех опытах применяемый силикагель предварительно обрабатывался концентрированной азотной кислотой, тщательно промывался водой и высушивался. В результате такой обработки желтоватые силикагели белели.

Характер пористости каждого из применяемых образцов силикагеля оценивался по определению суммарного объема пор V_{Σ} по разности между обратными величинами кажущейся и истинной плотности, объему микропор $V_{ми}$, переходных пор и по кривым распределения объема пор по их эффективным радиусам. Объем микропор определялся методами, разработанными в лаборатории А. В. Киселева [13] — по изотермам адсорбции и десорбции метилового спирта на эвакуированных образцах геля, а также по измерению предельно адсорбируемых объемов спиртов жирного ряда из четыреххлористого углерода. Для измерения сорбции и десорбции паров метилового спирта мы пользовались методом сорбционных весов Мак-Бена. Адсорбция спиртов из растворов в четыреххлористом углероде определялась при помощи интерферометра. Удельная поверхность рассчитывалась по методу Брунауэра, Эммета и Теллера.

Методика работы

Все опыты велись струевым методом. Вода и очищенный хлорбензол поступали из двух дозировочных бюреток в обогреваемую до 200° стеклянную колбочку Вюрца, в которой находилась фарфоровая чашечка, а из колбочки в реакционную трубку с катализатором. Трубки были сделаны из иенского стекла. Диаметр трубок 18—20 мм. Объем загружаемого катализатора 50 мл. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился в средине слоя катализатора. Температура печи варьировалась в зависимости от поставленной задачи. Весовое отношение воды к хлорбензолу во всех опытах колебалось в пределах 0,8—1,1.

Объемная скорость хлорбензола, рассчитанная на литр катализатора в час придерживалась во всех опытах 480—500 г хлорбензола на литр катализатора в час. Продукты реакции, состоящие из двух слоев, собирались в приемнике, взвешивались и анализировались на фенол и соляную кислоту. Анализ фенола производился бромометрически по Копешаару. О побочных процессах мы судили по превышению

выхода соляной кислоты над выходом фенола. Выход фенола рассчитывался в процентах по отношению к пропущенному через катализатор хлорбензолу.

Результаты исследования

На основании изученной структуры легко было расположить полученные нами силикагели в ряд с уменьшающимся размером пор. В табл. 1 дана структурная характеристика двух серий образцов силикагеля разной пористости, полученных нами изменением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости.

Таблица 1

Образец	Кажущийся уд. вес	Истинный уд. вес	Суммарная пористость	Объем поглощенного бензола в жидком состоянии при $p/p_s = 1$	Объем микропор	Объем переходных пор	$V_{ми}/V_{\Sigma}$	Уд. поверхность по БЭТ
С-62	0,66	2,32	1,19	1,16	0,13	1,03	0,11	280
С-73	0,80	2,71	0,88	0,80	0,21	0,51	0,26	
С-67	0,96	2,28	0,60	0,60	0,22	0,39	0,37	390
С-69$_а$	1,10	2,27	0,46	0,45	0,26	0,19	0,55	450
С-79$_и$	1,46	2,10	0,23	0,23	0,23	—	1,0	(570)
С-58	0,78	2,14	0,88	0,87	0,09	0,88	0,10	
С-60	1,00	2,40	0,61	0,61	0,17	0,44	0,28	
С-23	0,87	2,18	0,69	0,65	0,25	0,40	0,36	
С-59	1,06	2,19	0,48	0,46	0,25	0,21	0,53	
С-80$_и$	1,40	2,20	0,30	0,25	0,25	—	0,82	

Как видно из этой таблицы, нами были применены силикагели равной пористости, начиная от крупнопористых образцов (образцы С-62, С-58) до весьма мелкопористых (С-80$_и$, С-79$_и$).

Таблица 2

Образец	№ опыта	500°		№ опыта	550°		№ опыта	600°	
		C_6H_5OH	HCl		C_6H_5OH	HCl		C_6H_5OH	HCl
С-62	39	Следы	Следы	40	2,8	2,70	41	9,0	10,11
С-73	33	2,3	2,54	34	7,7	7,45	35	21,8	21,90
С-67	118	2,7	3,68	119	9,0	10,55	120	18,8	23,82
С-69$_а$	135	3,1	3,10	136	10,3	10,00	137	13,6	18,01
С-79$_и$		5,2	7,38		6,5	10,17			
С-58	87	Следы	Следы	88	2,45	2,50	89	9,1	10,51
С-60	58	2,4	2,90	59	3,4	7,91	60	11,5	16,00
С-23	—	—	—	63	18,2	24,72	64	24,0	35,91
С-59	18	4,0	4,05	19	14,5	16,00	20	16,0	20,00
С-80$_и$	50	4,8	4,9	51	9,4	9,40	52	14,2	18,02

В таблице 2 представлены результаты опытов гидролиза хлорбензола в присутствии указанных силикагелей при разных температурах: 500, 550 и 600° С.

Из результатов, приведенных в табл. 2, следует, что силикагель сам по себе, без специальных добавок, является катализатором реакции омы-

ления хлорбензола парами воды и что от характера пористости силикагелей в сильной степени зависит выход фенола. При сравнительно низких температурах реакции наиболее высокая активность наблюдается у образцов мелкопористых, т. е. у силикагелей, обладающих большой внутренней поверхностью. С повышением температуры реакции наиболее активными оказались те силикагели, у которых наряду с большим объемом микропор, обеспечивающих высокоразвитую внутреннюю поверхность, имеется достаточное количество транспортных пор, служащих для подвода реагирующих веществ к внутренней поверхности и встречной диффузии продуктов реакции.

Как видно из этих результатов, увеличение удельной поверхности бывает полезно лишь до определенной, оптимальной для данного процесса величины. Дальнейшее увеличение поверхности снижает выход фенола. Так, например, при $t° = 550°$ образец С-80$_и$, обладающий большой удельной поверхностью, менее активен, чем образец С-23, обладающий меньшей удельной поверхностью, но достаточным количеством переходных пор. Образец С-59, обладающий тем же, что и образец С-23, объемом микропор, но с меньшим объемом переходных пор, менее активен, чем образец С-23.

Следует отметить, что повышение температуры реакции в присутствии крупнопористого силикагеля приводит к большему увеличению выхода фенола, чем в присутствии мелкопористого. Так, например, при повышении температуры с 550 до 600° выход фенола на крупнопористом образце силикагеля С-62 увеличивается в 3,2 раза, а на мелкопористом С-69$_а$ — всего в 1,3 раза. Этот факт указывает на то, что с увеличением скорости реакции часть поверхности мелких пор тонкопористых силикагелей становится недоступной для реагирующих веществ, и наблюдается эффект диффузионного торможения.

Таким образом, из наших результатов следует, что к силикагелю-катализатору должны быть предъявлены иные требования, чем к силикагелю-адсорбенту, так как, в отличие от последнего, к его активной поверхности подводятся два или несколько реагирующих веществ и имеет место встречная диффузия продуктов реакции. В этом случае более высокая активность катализатора обеспечивается большой внутренней поверхностью при одновременно развитой системе переходных пор.

Из наших опытов также следует, что характер пористости катализатора сказывается не только на скорости реакции и выходе продуктов, но также на направлении течения процесса. При проведении реакции на тонкопористых силикагелях процент побочных процессов выше, чем на крупнопористом. Этот факт хорошо согласуется с расчетами Борескова [3,4], из которых следует, что в глубине зерен катализатора концентрация продуктов реакции значительно выше, чем в газовом потоке, и поэтому в мелких порах продукты реакции могут испытывать в дальнейшем нежелательные превращения, как это имеет место в исследуемой нами реакции.

Термическая дезактивация

С целью выяснения механизма термической дезактивации силикагеля и нахождения оптимальных температур активирования и регенерации силикагалей, применяемых в качестве катализаторов или трегеров, мы еще в 1946 г. исследовали влияние температуры прокаливания на внутреннюю структуру и активность силикагелей и пытались выяснить причины изменения этой активности. Нами были получены три серии образцов силикагелей с различной внутренней структурой. В каждой серии опытов силикагель был разделен на 9 порций, которые прокаливались при температурах от 200 до 1100°. При низких температурах образцы прокаливались в течение 12—24 час., при более высоких температурах — в течение 8—10 час. Продолжительность прокаливания была выбрана соответ-

ственно данным Киселева [14], из которых следует, что за это время силикагель успевает настолько изменить структуру, что дальнейшее его нагревание при той же температуре практически не влияет на содержание в нем воды и на его адсорбционные свойства. Структура исследованных силикагелей определялась методами, указанными выше.

Мы также изучали изменение внутренней структуры силикагелей в зависимости от времени прогрева (при постоянной температуре).

На рис. 1 представлена полученная нами зависимость кажущегося удельного веса трех разных образцов силикагелей от температуры их прокаливания. Как видно из этого рисунка, прокаливание гелей до температуры 600° не приводит к заметному изменению кажущегося удельного веса. При повышении температуры выше 600 и до 950° наблюдается резкое увеличение кажущегося удельного веса, который, достигая при температурах 950—1000° максимума, снижается при дальнейшем нагревании силикагелей. Такая зависимость нами наблюдалась для всех трех образцов геля.

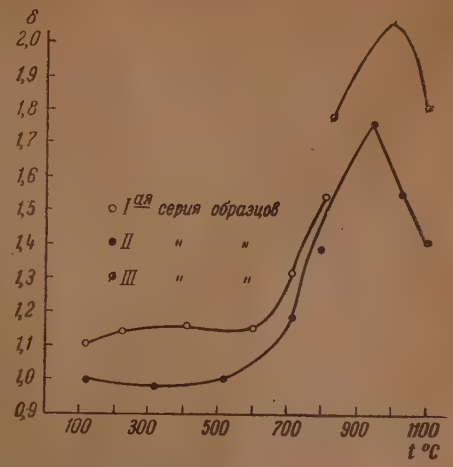


Рис. 1. Зависимость кажущегося удельного веса силикагелей от температуры их нагревания

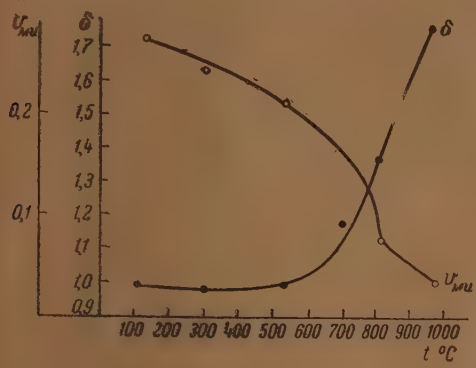


Рис. 2. Изменения объема микропор и кажущегося удельного веса силикагелей, прокаленных при разных температурах

На рис. 2 представлены кривые изменения объема микропор силикагелей, прокаленных при разных температурах. Как видно из этого рисунка, падение микропористости идет параллельно возрастанию кажущегося удельного веса. Так как последний является весом 1 см³ адсорбента, включая микроскопические и ультрамикроскопические поры (при элиминировании макроскопических пор) то такая симметричность кривых уменьшения объема микропор и увеличения кажущегося удельного веса указывает на хорошее совпадение результатов, полученных двумя различными методами.

На рис. 3 сопоставлены изотермы адсорбции паров метилового спирта на эвакуированных образцах одной серии силикагеля, прокаленных при разных температурах, а на рис. 4 приведены величины их удельных поверхностей. Как видно из рис. 3 и 4, с ростом температуры прогрева выше 575° происходит заметное снижение адсорбционной активности силикагелей и сокращение их удельной поверхности. Уменьшение удельной поверхности силикагелей в результате их прокаливания наблюдал и А. В. Киселев [13].

Результаты измерения кажущегося удельного веса, объема микропор

и адсорбционной поверхности силикагелей, активированных продолжительное время при постоянной температуре, представлены в табл. 3 и на рис. 5.

Из табл. 3 следует, что при нагревании силикагелей в течение 144 час. при температуре 400° кажущийся удельный вес и адсорбционная активность их мало изменяются. При прокаливании силикагеля при температуре 800° кажущийся удельный вес растет, а микропористость и адсорбционная активность силикагеля уменьшаются в зависимости от времени прокаливания (рис. 5). К обсуждению этих результатов мы еще вернемся.

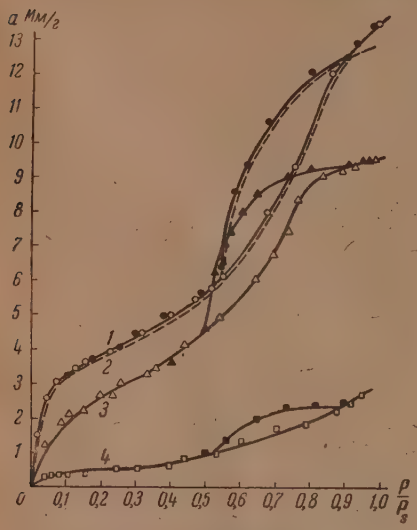


Рис. 3. Изотермы сорбции паров метилового спирта на силикагелях, прокаленных при разных температурах. 1 — прокаленный при 110°; 2 — при 500°; 3 — при 700°; 4 — при 900° (черные точки — десорбция)

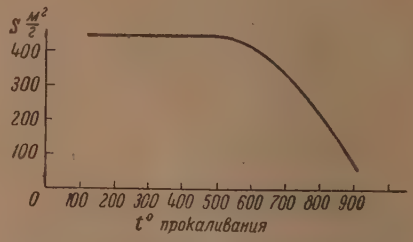


Рис. 4 Изменение удельной поверхности силикагеля при его нагревании

Многие авторы объясняют падение активности силикагелей, прокаленных при температуре выше 600°, закрытием пор.

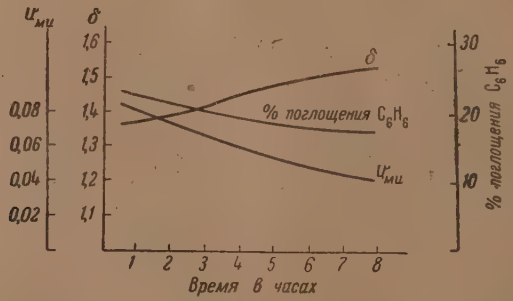


Рис. 5. Изменение объема микропор кажущегося удельного веса и адсорбционной активности силикагелей в зависимости от времени их активации (800°С)

Такое толкование нам кажется неприемлемым, так как оно не может объяснить факта увеличения кажущегося удельного веса по мере повышения температуры нагревания силикагеля выше 600°. Если бы закрывались поры малых радиусов, в которые молекулы ртути проникнуть не могут, то кажущийся удельный вес не должен бы изменяться. При

закрытии более крупных пор кажущийся удельный вес должен бы не повышаться, а понижаться, что противоречит экспериментальным данным.

Таблица 3

Время прокаливания силикагеля при 400°С в часах	2	24	50	101	144
Кажущийся уд. вес	1,28	1,23	1,20	1,30	1,31
% поглощения бензола	28,57	28,33	28,25	27,93	27,28

Повидимому, при нагревании силикагеля до температуры 575—600° никаких особых структурных изменений в геле не происходит. Кажущийся удельный вес, объем микропор, истинный удельный вес практически не изменяются (рис. 1, 2 и 3). При дальнейшем повышении температуры нагревания силикагеля вследствие начавшейся кристаллизации, а возможно и частичной перекристаллизации [15] (превращение α-кварца в β-кварц), начинают разрушаться стенки микропор, вследствие чего образуются более крупные поры, которые становятся доступными для ртути. На основании этого нам кажется вполне естественным наблюдавшееся нами увеличение кажущегося удельного веса силикагелей, нагретых выше температуры 950°, при которой, по данным Дуброво [15], гель кремневой кислоты представляет собой типичное кристаллическое вещество, состоящее из β-кристабалита и тридимита, что, повидимому, связано с процессом рекристаллизации. Перемещение частиц в результате рекристаллизации, вероятно, приводит к закрытию части пор силикагеля.

В подтверждение того, что прокаливание гелей при температурах 600—950° приводит к разрушению мелких пор с образованием пор более крупных размеров, а прокаливание при температурах выше 950° — к и закрытию пор,— можно привести данные по адсорбции силикагелем золя золота из ксилола [16] (рис. 6). Характерно, что падение адсорбции крупных частиц золя золота силикагелем происходит при температуре, соответствующей уменьшению кажущегося удельного веса.

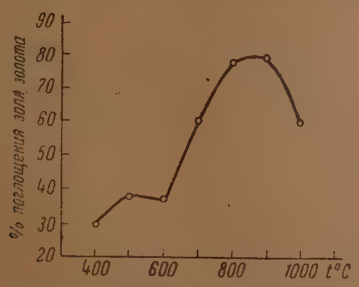


Рис. 6. Адсорбция золя золота из ксилола силикагелем, прокаленным при разных температурах (по данным Б. Неймана)

Далее, нами была исследована структура силикагелей катализаторов, участвующих в реакции парофазного гидролиза хлорбензола при разных температурах. Эти данные, приведенные в табл. 4, показывают, что во всех случаях, когда при повышении температуры опыта наблюдается падение активности силикагеля, меняется также его внутренняя структура.

Таблица 4

№ образца	Структура			Активность		
	Объем микропор $V_{ми}$	% поглощения C_6H_6 при $p/p_s=1$	Кажущийся удельный вес δ	Температура опыта	Выход в %	
					фенола	HCl
58	0,09 0,06	76,8 37,3	0,76 1,09	600 710	9,1 5,0	10,51 50,80
59	0,25 0,12	40,7 3,6	1,06 1,76	600 640	16,0 4,6	20,00 40,81
62	0,13 0,11	102,6 80,0	0,65 0,69	600 680	9,0 5,3	10,11 50,02
23	0,25 0,08	57,6 —	0,86 —	600 700	24,0 21,7	35,91 64,61
15	0,16 0,09	50,3 27,0	0,99 1,07	600 710	11,7 6,0	25,72 —
60	0,17 0,11	54,4 32,0	0,99 1,08	600 660	11,5 16,0	16,00 62,10
45	0,16 0,11	47,01 33,35	1,05 1,23	600 680	13,2 16,1	34,50 62,72
61	0,13 0,09	112,0 76,5	0,60 0,67	600 680	6,7 5,6	7,94 22,41

Таким образом, из данных табл. 4 следует, что термическая дезактивация силикагеля связана с изменением характера его пористости. Во всех исследованных нами случаях, наряду с падением активности силикагеля, наблюдается изменение его пористости. Из наших данных следует, что термическая дезактивация силикагелей есть не только результат удаления химически связанной воды, но также результат изменения характера пористости силикагелей при их нагревании. Нами установлено, что мелкопористые силикагели теряют свою активность при более низкой температуре, чем крупнопористые. Этот факт хорошо согласуется с нашей точкой зрения о том, что вследствие начавшейся кристаллизации в первую очередь разрушаются стенки микропор, в результате чего уменьшается внутренняя поверхность катализатора.

Применявшийся предшествовавшими исследователями импортный силикагель, с насыпным весом 1 г/см³, повидимому является весьма мелкопористым, а поэтому при нагревании подвержен изменению внутренней структуры (разрушению стенок микропор) при более низкой температуре, чем окатовский силикагель, насыпной вес которого равнялся 0,60. Изменением структуры импортного силикагеля, очевидно, обусловлена потеря его каталитической активности при более низкой температуре, чем окатовского силикагеля, что и наблюдалось.

Тот факт, что при длительном нагревании при температуре 400—450° (см. табл. 3) силикагель не терял своей активности, а при нагревании при более высокой температуре он резко теряет свою активность во времени, еще раз подтверждает наше предположение, что удаление определенного количества химически связанной воды — не единственный фактор, определяющий изменение каталитической активности силикагелей, так как содержание воды в геле при длительном нагревании быстро достигает определенного предела, оставаясь далее практически постоянным, хотя активность силикагеля меняется.

Выводы

1. Исследовано влияние характера пористости силикагелей на их каталитическую активность в процессе парофазного гидролиза хлорбензола. Изучен механизм термической дезактивации силикагелей.

2. Установлено, что характер пористости силикагелей в сильной степени влияет на их каталитическую активность. При сравнительно низких температурах реакции наиболее высокая каталитическая активность наблюдается у силикагелей, обладающих большой внутренней поверхностью. При более высоких температурах реакции (550—600°) наиболее активными оказываются те силикагели, у которых наряду с большой удельной поверхностью имеется достаточное количество транспортных пор, обеспечивающих диффузию реагирующих веществ в глубь зерна и диффузию продуктов реакции.

Доказано, что с увеличением скорости реакции часть поверхности мелких пор тонкопористого силикагеля становится недоступной для реагирующих веществ и наблюдается эффект диффузионного торможения.

3. Характер пористости силикагеля сказывается не только на скорости реакции и на выходе продуктов, но и на направлении течения процесса. На мелкопористых силикагелях процент побочных процессов выше, чем на крупнопористых образцах. Эти данные согласуются с теоретическими расчетами Борескова.

4. Необратимая термическая дезактивация силикагелей является не только результатом удаления определенного количества химически связанной воды, но также изменением характера пористости силикагелей при их нагревании.

Предложен механизм термической дезактивации силикагеля.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность академику М. М. Дубинину за ценные указания по работе.

Академия Наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
8.VII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Чуфаров, Н. Агафонов, и Е. Татиевская, Журн. физ. хим., 7, 936, 1934.
2. Г. Чуфаров, Н. Агафонов и др., Журн. физ. хим., 1, 152, 1935.
3. Г. К. Боресков, Журн. хим. пром., 8, 221, 1947.
4. Г. К. Боресков, Журн. хим. пром., 9, 257, 1947.
5. Д. Тищенко, Гутнер, Фаерман и Щигельская, Журн. прикл. хим., 8, 4, 685, 1935.
6. Л. Фрейдлин, Г. Фридман и А. Лебедева, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1, 54, 1945.
7. Л. Фрейдлин, Г. Фридман и А. Лебедева, Изв. АН СССР, Отд хим. наук, 4, 375, 1945.
8. Л. Фрейдлин, и А. Лебедева, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 6, 675, 1945.
9. Л. Фрейдлин, Г. Фридман и А. Лебедева, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 4, 439,1946.

10. Л. Фрейдлин, Г. Фридман и А. Лебедева, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **5**, 515, 1947.
11. Д. Тищенко и А. Чубаков, Журн. прикл. хим., **7**, 5, 764, 1934.
12. И. Неймарк и Ф. Хацет, Колл. журн., **9**, 4, 289, 1947.
13. А. Киселев, И. Вормс и др., Журн. физ. хим., **19**, 82, 1945; Успехи хим., **5**, 362, 1945.
14. А. Киселев, Колл. журн., **2**, 17, 1936.
15. С. Дуброво, ДАН СССР, **23**, 44, 1939.
16. Б. Нейман, Z. anorg. Chem., **43**, 250, 1930.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКИХ НИТЕЙ СЕРЕБРА

К. М. Горбунова и А. И. Жукова

1. Рост нитевидного кристалла можно рассматривать как модель роста единичной грани, теоретический анализ которого был проведен одним из авторов совместно с П. Д. Данковым [1].

Действительно, при росте кристалла такой формы во многих случаях отложение вещества происходит только на одной грани; при этом грань смещается параллельно самой себе без уменьшения или увеличения своей поверхности. В некоторых случаях число граней, составляющих торец нити, увеличивается. На рис. 1 представлен конец нитевидного кристалла, рост которого осуществлялся путем отложения серебра на двух гранях.

Возникновение кристаллов нитевидной формы наблюдалось ранее в различных условиях. Так, кристаллы в виде нитей были обнаружены при восстановлении сульфидов [2], в фотографической эмульсии [3] и при электролизе солей серебра в присутствии специальных добавок к раствору [4].

Преобразование правильного кристалла в нитевидный, в последнем случае, вызывается, повидимому, резким отличием в величине адсорбции поверхностно-активной добавки на различных гранях, обусловливающим протекание процесса разряда ионов лишь на одной или двух гранях.

В дальнейшем обследование условий роста нитевидных кристаллов серебра при электролизе растворов $AgNO_3$ в присутствии желатины было осуществлено А. Г. Самарцевым [5] и А. Т. Ваграмян [6]. В работах этих авторов было показано, что в исследованном ими интервале силы тока в цепи ячейки сечение нити изменяется пропорционально величине протекающего через нее тока. Это соотношение $I/S = K$, где I — сила тока, S — сечение нити, K — постоянная для данного раствора величина, было сопоставлено с ранее обнаруженной Атеном и Берлаге [7] закономерностью роста многих кристаллов, заключающейся в том, что сумма поверхностей всех кристаллов, растущих на катоде, изменяется пропорционально силе тока, протекающего через электрод, т. е. $I/\Sigma S = K$.

Более детальное обследование закономерностей роста нитевидных кристаллов было проведено в нашей лаборатории. Целью поставленных в этом направлении работ являлось уточнение и проверка на такой своеобразной модели условий, характеризующих рост единичной грани. Результаты этих исследований, характеризующих осциллографически колебания потенциала при стационарном росте нити и в этапы скачкообразного увеличения или уменьшения тока в цепи ячейки, дополненные микроскопическими и микрофотографическими наблюдениями, обсуждаются в специальных сообщениях [8]. Эти результаты подтвердили картину роста единичной грани, вытекающую из предложенной нами теории роста реальных кристаллов [1], и дали материалы для ее дальнейшего развития.

В процессе выполнения указанных исследований мы наблюдаем также, что в некотором интервале сил токов скорость удлинения нити $\Delta l/\Delta t$ и потенциал стационарного роста остаются при неизмененном составе раствора приблизительно постоянными, т. е. приближенно соблюдается отмеченное выше соотношение $I/S = K$.

Обоснование закономерности такого типа было дано в работе одного из авторов совместно с П. Д. Данковым [9]. Из положенных в основу объ-

яснения этого эффекта представлений о пропорциональной зависимости между силой тока и величиной диффузионного потока разряжающихся ионов получалась указанная выше закономерность.

Однако из развитых представлений вытекало также и то, что в случае перехода к весьма тонким нитям условия роста должны изменяться. Изменение это обусловлено тем, что при весьма малых потребляющих поверхностях поток диффузии к единице поверхности оказывается значительно увеличенным за счет все возрастающей, по мере уменьшения поверхности сечения, доли общего потока из боковых областей.

В соответствии с этим выводом находятся результаты настоящего исследования, поставленного с целью выяснения условий диффузии к особенно малым потребляющим поверхностям на примере роста кристаллических нитей.

Методика измерений и условия проведения опытов

Основной характеристикой процесса, подвергавшейся в настоящей работе количественному обследованию, являлось удлинение нити в единицу времени $\Delta l/\Delta t$, выражаемое нами в микронах в минуту. Из величины $\Delta l/\Delta t$, учитывая 100% выход металла по току, на основании элементарного расчета по закону Фарадея вычисляется сечение нити $S = 64{,}1 \cdot I/\frac{\Delta l}{\Delta t}$ и $I/S = 0{,}0156\ \Delta l/\Delta t$, т. е. «плотность тока» по сечению нити («D_k»).

Наблюдение за удлинением нити осуществлялось в микроскоп (×200), снабженный окулярмикрометром. На столике микроскопа устанавливалась применявшаяся нами и ранее ячейка открытого типа с двумя боковыми и одним нижним шлифом. С помощью боковых шлифов вводился капилляр сифона, ведущий к электроду сравнения (каломелевый или хлорсеребряный), и анод из платины или электролитически осажденного серебра. В пробку нижнего шлифа впаяны две изолированные друг от друга платиновые проволоки диаметром 0,3 мм, отшлифованные и отполированные в уровень со стеклом. Торцы этих проволок, расположенные горизонтально, служили один катодом, другой в ряде опытов (после покрытия серебром) — электродом сравнения. Измерения потенциалов в данном исследовании осуществлялись прямым компенсационным методом с точностью около $\pm 0{,}5$ mV. Использованный в опытах осциллографических измерений электрод сравнения — серебряная нить, заранее выращенная на добавочном платиновом электроде,— в условиях настоящей работы давал неустойчивые результаты и поэтому не применялся.

В качестве электролита использовались растворы $AgNO_3$ (из соли высокой чистоты различного происхождения) при концентрациях от 0,03 до 6 норм. Предварительно соль расплавлялась в кварцевой чашке и прогревалась до начала заметного разложения. Подобная обработка, примененная к использованным растворам с добавками, например, желатины, полностью восстанавливала исходные свойства соли, т. е. уничтожала влияние введенной добавки. Изготовленный из подвергшейся такой обработке соли раствор фильтровался через стеклянный (или — с равным результатом — бумажный, обеззоленный) фильтр и испытывался на способность возникновения в нем хорошо оформленных вырастающих до крупных размеров (~300 μ) кристаллов серебра. Только при этом условии введение пассиватора приводит к образованию правильно оформленных нитей, пригодных для намеченных нами количественных измерений.

В качестве добавки, в присутствии которой всесторонний рост кристалла нарушается и возникает нить, применялись, в одной серии опытов, продукты взаимодействия олеиновой кислоты (Кальбаум) или сопутствующих ей веществ с растворами $AgNO_3$, в другой серии — желатина. В более ограниченном размере было обследовано влияние добавок альбумина, а также гептилового, октилового и нонилового спиртов.

Уже первые опыты показали, что в случае использования олеиновой кислоты* пассивирующие свойства растворов, характеризуемые скоростью удлинения нити $\Delta l/\Delta t$, в сильной мере зависят от условий их получения. В частности, выявилось, что существенное значение имеет и количество вводимой в соприкосновение с раствором $AgNO_3$ олеиновой кислоты и концентрация ($AgNO_3$) исходного раствора. Большое влияние оказывала температура, при которой находился приведенный в соприкосновение с олеиновой кислотой раствор. Нагрев приводил к повышению «активно-

* Как известно, считающейся не растворимой в воде.

сти» образующегося или попадающего в раствор пассиватора. Меньшее влияние оказывало время соприкосновения (с периодическим взбалтыванием), в наших опытах варьировавшее от нескольких минут до нескольких дней. Во всех случаях отстоявшийся в делительной воронке раствор фильтровался. Полученный этим путем раствор считался «насыщенным». Из него в дальнейшем получались растворы различной степени разбавления. В зависимости от отмеченных выше условий получения раствора скорость удлинения нити изменялась от 25 до 1500 μ/мин. Наименьшая скорость удлинения нити соответствовала случаю, когда олеиновая кислота взбалтывалась с водой и из отделенного водного «настоя» изготовлялся раствор необходимой концентрации. Хотя и в этом случае кристалл преобразовывался в нить, скорость удлинения нити, изменяясь несколько от концентрации $AgNO_3$, оставалась малой величиной. Наибольшее пассивирующее влияние и высокое значение $\Delta l/\Delta t$ обнаруживалось в случае тех растворов, которые возникали при соприкосновении олеиновой кислоты с более концентрированными исходными растворами $AgNO_3$. Повидимому, столь отличные результаты обусловлены не столько различной «извлекающей» способностью растворов разной концентрации, сколько различным типом или концентрацией получающихся в них продуктов взаимодействия олеиновой кислоты (или примесей к ней) с солью. Так, при смешении концентрированного раствора $AgNO_3$ с небольшим количеством олеиновой кислоты последняя «отвердевает», превращаясь в воско- или мылоподобный продукт. В избытке олеиновой кислоты этот твердый продукт, повидимому, растворяется. В ряде случаев при стоянии этой смеси происходило восстановление серебра с образованием на стенках сосуда зеркала.

Так как в настоящей работе нас интересовал в основном вопрос о зависимости $\Delta l/\Delta t$ от величины тока, то, не имея возможности детально обследовать химическую природу получающихся поверхностно-активных веществ, мы заботились лишь о том, чтобы в каждой серии опытов (при обследовании одного какого-либо фактора) использовались растворы с добавками одной и той же природы. С этой целью в серии опытов по обследованию влияния концентрации на зависимость скорости роста от величины тока при постоянной концентрации добавки олеиновой кислотой «насыщался» один и тот же раствор $AgNO_3$, например, 0,03 норм. Из этого раствора добавлением растворов с различным содержанием $AgNO_3$ получали электролит желаемой концентрации $AgNO_3$ и степени разбавления пассиватора (из олеиновой кислоты.)

Исходные растворы с пассиватором — желатиной получались путем введения 2 г желатины на 1 л раствора $AgNO_3$. Электролиты с меньшей концентрацией пассиватора получались добавлением этого раствора к растворам намеченной концентрации $AgNO_3$.

В процессе длительных и трудных измерений скорости роста очень тонких нитей происходило некоторое изменение свойств раствора*. Поэтому оказалось желательным сокращение длительности серийных опытов, например, до одного дня. При проведении серии опытов, поставленных с целью обследования широкого интервала изучаемого параметра (например, концентрации), такое ограничение препятствовало осуществлению детальной характеристики обнаруживаемых закономерностей. Более подробное описание их для некоторых выбранных значений параметра производилось в дополнительных опытах. Применительно к зависимости $\Delta l/\Delta t$ от силы тока при различных концентрациях добавки указанное обстоятельство отразилось на числе «точек» соответствующих кривых. Это препятствовало, например, точному воспроизведению хода кривых в месте изгиба (пунктир). Для выбранных затем концентраций добавки соответствующий ход изучен более детально. Так, более подробно исследован

* Это становится особенно понятным при учете малого объема раствора (1—2 мл), находящегося в открытой ячейке, сильно освещаемой направленным светом.

ход кривых (рис. 2), выражающих зависимость $\Delta l/\Delta t$ от силы тока, соответствующих концентрациям желатины $C_ж = 0{,}75$ г/л, $C_ж = 0{,}22$ г/л и $C_ж = 0{,}095$ г/л. То же относится к кривым *1* и *2* рис. 13.

Результаты исследования

А. Электрокристаллизация в присутствии желатины. Более ранние наши опыты показали, что уже при 2 г/л желатины нить растет неравномерно; правильность ее огранения и роста нару-

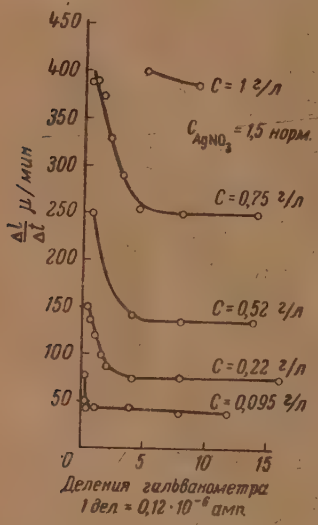


Рис. 2. Зависимость скорости удлинения нити $\left(\frac{\Delta l}{\Delta t}\right)$ от силы тока при различных концентрациях желатины

шается. Поэтому основная серия опытов проведена с растворами, содержащими 1 г/л желатины. При 1 г/л закономерный рост нитей наблюдается также только в интервале от $6 \cdot 10^{-7}$ до $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ А. Рис. 2 наглядно показывает резкое возрастание скорости, удлинения нити $\Delta l/\Delta t$ (и пропорциональной ей величины «D_k» или $I/S = 0{,}0156\ \Delta l/\Delta t$) в области малых токов. Это возрастание $\Delta l/\Delta t$, т. е. отклонение от постоянства величины I/S, происходит при тем больших токах, чем выше концентрация пассиватора. Для представленных на рис. 2 данных наибольшая «плотность тока» составляет 6,24 А/см².

Возможности измерения скорости роста нитей ограничены с двух сторон. Для малых токов — в случае высокой концентрации желатины — скорость роста нитей столь высока, а сами нити столь тонки, что под влиянием случайных причин эти, почти ультрамикроскопические, образования так часто меняют направление роста, что обследование их становится нецелесообразным. При малых концентрациях для тонких нитей наступает предел, обусловленный самопроизвольным частым прекращением роста данной нити и возникновением новой нити. При дальнейшем уменьшении тока вообще не наблюдается закономерного роста нити или другого образования. Так, при концентрации желатины $C_ж = 0{,}095$ г/л, минимальный ток, при котором наблюдался рост нити, соответствовал $1{,}2 \cdot 10^{-8}$ А. Однако и при этом токе по достижении длины около 200 μ данная нить прекращала свой рост и новая нить возникала в другом месте. При $6 \cdot 10^{-9}$А в этом растворе нить вообще не обнаруживалась.

Верхний предел силы тока для роста нитей обусловлен переходом от хорошо оформленных четырьмя гранями плоских призм (рис. 3) к нитям

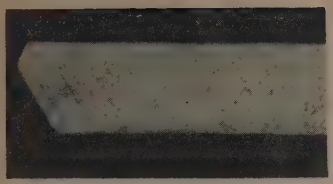


Рис. 1. Конец нитевидного кристалла серебра из раствора $3N$ $AgNO_3$, содержащего альбумин; две грани под углом в 120° являются активной поверхностью кристалла. × 50

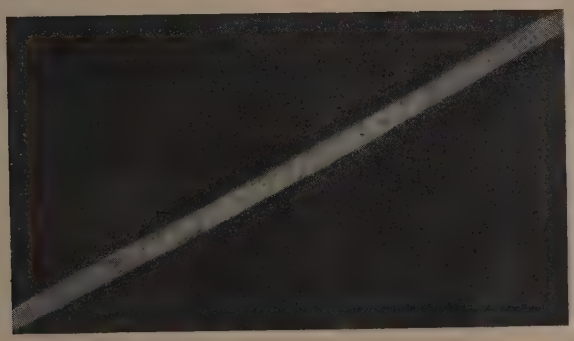


Рис. 3. Вид плоской кристаллической нити серебра, из растворов с желатиной.

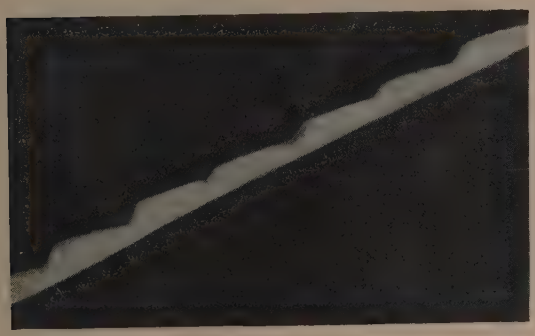
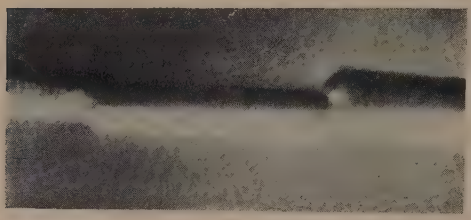


Рис. 4. Нити серебра пилообразной формы из растворов, содержащих желатину: (*a*) $C_ж = 0{,}002$ г / л, $I = 0{,}96 \cdot 10^{-6}$ А; $\Delta l / \Delta t = 38$ μ/мин.; (*b*) $C_ж = 0{,}4$ г / л, $I = 3{,}36 \cdot 10^{-6}$ А, $\Delta l / \Delta t = 156$ μ / мин. × 400

Рис. 5. Шероховатая нить серебра из растворов с повышенной концентрацией желатины

Рис. 6. Характерные повороты направления роста нити серебра; угол 120°

a



b

Рис. 12. Вид нити серебра из растворов 3N $AgNO_3$ с добавками раствора насыщенного «олеиновой кислотой»: (*a*) $C_{ол} = 0{,}09_{насыщ.}$; (*b*) $I_1 = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$ A; $I_2 = 3{,}24 \cdot 10^{-6}$ A; $I_3 = 4{,}44 \cdot 10^{-6}$ A; × 275

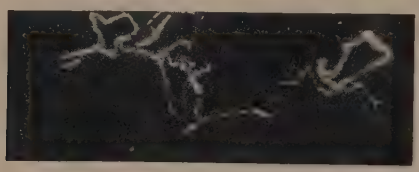


Рис. 17. Тонкая нить серебра из растворов с олеиновой кислотой $I = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ A; × 125

сложного пилообразного строения (рис. 4,*а* и *б*). При дальнейшем увеличении тока на нити возникают ответвления, переводящие ее в дендрит. Пределы тока, благоприятные для роста нитевидных кристаллов, изменяются с концентрацией желатины. При концентрациях желатины свыше 0,2 г/л нить теряет свое блестящее плоское огранение и становится шероховатой (рис. 5). При росте нитей малого сечения они под влиянием случайных причин часто меняют свое направление. Угол поворота их (30, 60 или 120°) отражает внутреннюю симметрию кристаллов (рис. 6 и 5).

На рис. 7 представлены данные, характеризующие влияние концентрации $AgNO_3$ на зависимость $\Delta l/\Delta t$ от силы тока при постоянной концентрации желатины $C_ж = 0{,}22$ г/л. Из этих данных видно, что $\Delta l/\Delta t$ в случае больших токов (выше $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ А), т. е. достаточно толстых нитей — шириной около 6,6 μ, почти совсем не зависит от концентрации $AgNO_3$ и мало зависит от нее при малых токах.

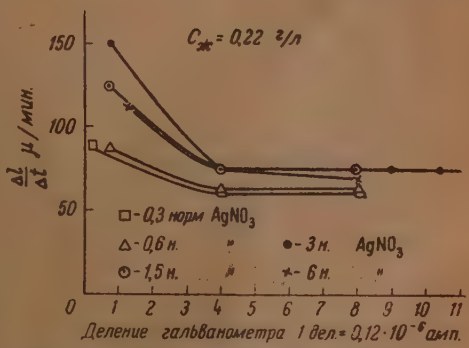


Рис. 7. Влияние концентрации $AgNO_3$ на зависимость $\Delta l / \Delta t$ от силы тока

На рис. 8 представлена зависимость $\Delta l/\Delta t$ от концентрации $AgNO_3$ для одного и того же тока. Для тонких нитей ($I = 0{,}09 \cdot 10^{-6}$ А) нерезкий максимум соответствует концентрации $3N$ $AgNO_3$.

На рис. 9 представлены кривые, выражающие зависимость $\Delta l/\Delta t$ от концентрации желатины при постоянной концентрации $AgNO_3$ (равной 1,5 норм.) для двух токов ($0{,}09 \cdot 10^{-6}$ и $0{,}48 \cdot 10^{-6}$ А). Из них видно, что влияние концентрации желатины сказывается достаточно резко и в большей степени для тонких нитей (малых токов).

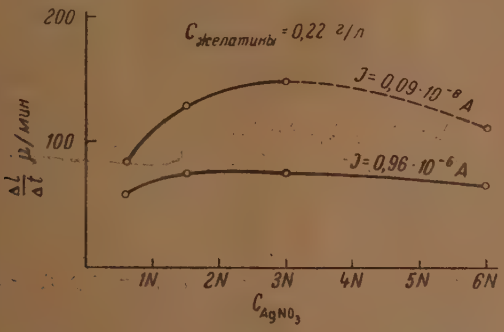


Рис. 8. Зависимость скорости удлинения нити от концентрации $AgNO_3$ в растворах с одинаковым содержанием желатины при неизменной силе тока

На рис. 10 представлены результаты измерения потенциала катода при росте нити в растворах, содержащих желатину. Из них видно, что возрастание $\Delta l/\Delta t$ и соответственно «D_k» для тонких нитей не сопровождается заметным возрастанием потенциала. Наблюдающиеся малые изменения потенциала, вероятно, связаны с особыми изменениями доли потенциала.

приходящейся на сопротивление электролита у столь малых потребляющих поверхностей и не поддающихся устранению и даже учету без специального рассмотрения условий распределения поля у таких поверхностей.

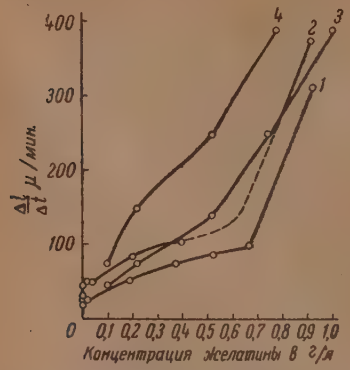


Рис. 9. Зависимость скорости удлинения нити от концентрации желатины. Кривые *1* и *2* соответствуют растворам $3N\ AgNO_3$, кривые *3* и *4* — $1{,}5N\ AgNO_3$; сила тока в случае кривых *1*, *2* и *3* = $=0{,}96\cdot10^{-6}$ А; кривая *4* — $I=0{,}09\cdot10^{-6}$ А. Кривая *2* соответствует добавке желатины другого происхождения

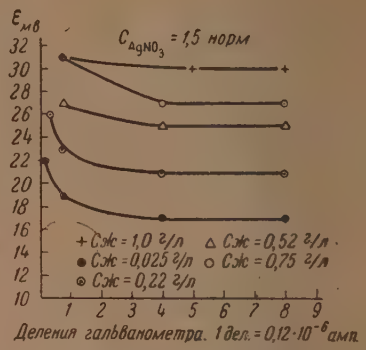


Рис. 10. Зависимость потенциала катода с растущей одной нитью от силы тока цепи ячейки; потенциал измерен по отношению к серебряному электроду в том же растворе. Рост нити наблюдался в микроскоп

На рис. 11 представлена зависимость потенциала катода от концентрации желатины для одного и того же тока. В этом случае уменьшение сечения, т. е. возрастание $\Delta l/\Delta t$ при переходе к растворам с большим содержанием желатины сопровождается увеличением потенциала.

Б. Рост нитей в растворах с олеиновой кислотой. В отличие от характерных плоских нитей, возникающих в присутствии желатины, в случае олеиновой кислоты образуются нити, ширина и толщина которых мало различаются. Сечения их имеют форму треугольника, шестиугольника, а в случае специальной дополнительной обработки растворов и особо тонких нитей они становятся круглого сечения.

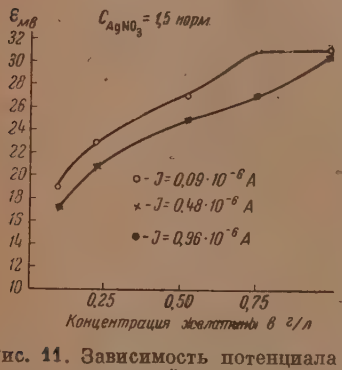


Рис. 11. Зависимость потенциала катода с растущей нитью от концентрации желатины в растворе при неизменном токе

На рис. 12 (*а* и *б*) представлены подобные нити с участками, образовавшимися при различных токах.

На рис. 13 представлены данные, выражающие зависимость $\Delta l/\Delta t$ от величины тока для растворов различной степени «насыщения» олеиновой кислотой. На них, так же как и на рис. 2, выявляется резкое возрастание скорости роста нити при уменьшении ее сечения (малые токи). Подъем кривых начинается с бо́льших токов в растворах с бо́льшим содержанием пассиватора в соответствии с меньшей толщиной нитей, т. е. большой скоростью их роста при равных токах.

На рис. 14 представлены данные, характеризующие влияние концентрации $AgNO_3$ на зависимость $\Delta l/\Delta t$ от тока при одинаковой степени насыщения раствора пассиватором. Особо резкое возрастание скорости роста нити наблюдается в случае разбавленных растворов (0,6 норм.). С

увеличением концентрации разница в скоростях роста толстых и тонких нитей снижается.

На рис. 15 приведены данные, характеризующие влияние концентрации $AgNO_3$ на скорость роста нити $\Delta l/\Delta t$ при неизменной величине тока и

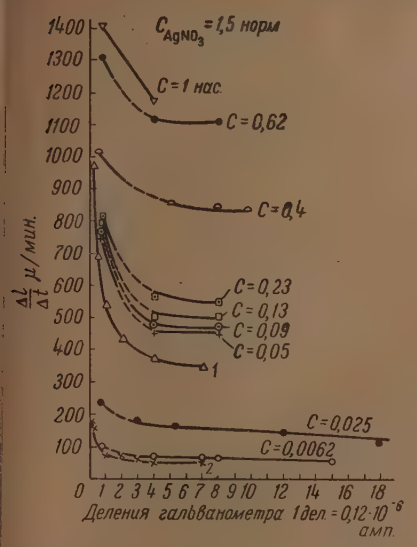


Рис. 13. Влияние концентрации добавки поверхностно-активного вещества из раствора с олеиновой кислотой на скорость удлинения нити серебра при $C_{AgNO_3} = 1{,}5N$

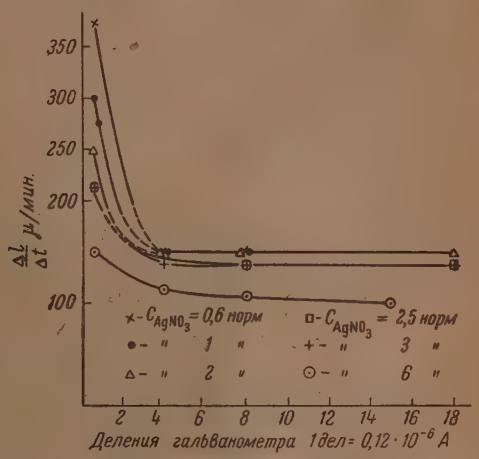


Рис. 14. Влияние концентрации $AgNO_3$ на зависимость $\Delta l / \Delta t$ от силы тока при $C_{ол} = 0{,}09_{насыщ.}$

$C_{ол} = 0{,}09$ от «насыщения». Так же как и в случае добавок желатины, при больших (выше $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ А) токах скорость роста нитей почти не зависит от содержания $AgNO_3$ в растворе. При малых токах ($I = 7{,}5 \cdot 10^{-8}$А) и соответственно очень тонких кристаллических нитях ($S = 2 \cdot 10^{-8}$ см² или шириною около 1,4 μ) скорость роста нити возрастает с разбавлением вначале медленно, затем быстро.

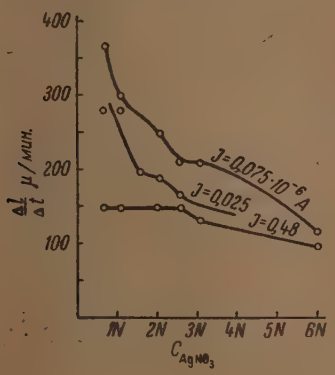


Рис. 15. Зависимость $\Delta l / \Delta t$ от концентрации $AgNO_3$ при неизменной силе тока; $C_{ол} = 0{,}09$ насыщения. Кривые соответствуют токам: $I = 0{,}075 \cdot 10^{-6}$ А; $I = 0{,}025 \cdot 10^{-6}$ А; $I = 0{,}48 \cdot 10^{-6}$ А. Средняя кривая соответствует раствору с добавкой из другой порции

На рис. 16 даны кривые, выражающие зависимость $\Delta l/\Delta t$ от концентрации пассиватора в растворах 1,5 N $AgNO_3$ для двух токов ($0{,}09 \cdot 10^{-6}$

и 0,48 ·10⁻⁶ А). При большой степени разбавления пассиватора с ростом его концентрации обнаруживается резкое нарастание скорости роста нити. При дальнейшем возрастании содержания добавки $\Delta l/\Delta t$ мало изменяется. Характерный вид тонких нитевидных кристаллов, растущих при высоких концентрациях пассиватора, представлен на фотографии рис. 17.

На рис. 18 представлены кривые, выражающие зависимость потенциала катода от силы тока в цепи нити для растворов с различ-

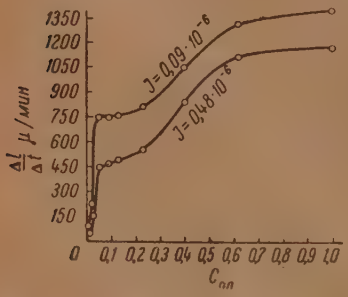


Рис. 16. Влияние концентрации поверхностно-активной добавки из растворов с олеиновой кислотой на скорость роста нити при I =const, $C_{AgNO_3} = 1{,}5N$

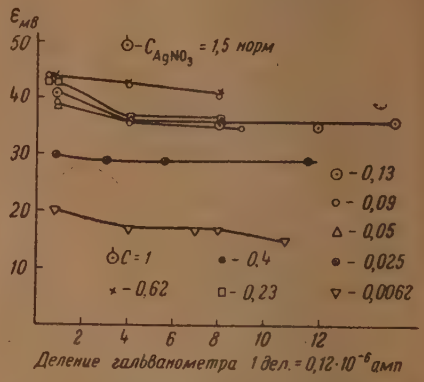


Рис. 18. Зависимость потенциала катода при росте нити от силы тока в цепи ячейки при различной концентрации добавок из олеиновой кислоты $C_{AgNO_3} = 1{,}5$ N

ной концентрацией пассиватора; как и в растворах с желатиной, возрастание $\Delta l/\Delta t$ или соответственно «D_k» (ср. рис. 13) сопровождается лишь весьма незначительным возрастанием измеряемого (по отношению к серебряному электроду в этом же растворе) потенциала.

На рис. 19 и 20 представлены соответственно зависимости потенциала катода от концентрации пассиватора из олеиновой кислоты и концентрации $AgNO_3$.

В. Рост нитевидных кристаллов в присутствии других поверхностно-активных веществ. При введении в раствор альбумина на катоде возникали прекрасно оформленные плоские нити с зеркально-блестящими гранями. Скорость удлинения нити в 1 N растворе $AgNO_3$, содержащем 0,007 г/л альбумина, была около 31 μ/мин. При токе $I = 0{,}72 \cdot 10^{-6}$ А видимая ширина нити составляла 25 μ, при $I = 1{,}44 \cdot 10^{-6}$ А ширина оказалась равной 72 μ. Учитывая, что сечение в первом случае равнялось $S = 64{,}1 I / \frac{\Delta l}{\Delta t} = 1{,}49 \cdot 10^{-6}$ см², получаем толщину нити, равной 6 μ; при токе $I = 1{,}44 \cdot 10^{-6}$ А поперечные размеры оказываются соответственно 72 μ и 4 μ, т. е. увеличение сечения нити при увеличении тока осуществилось за счет расширения нити.

Вариации в концентрации альбумина незначительно изменяли $\Delta l/\Delta t$. Измеренные величины лежали в пределах от 25 до 37 μ/мин. Измерений в области малых токов с этой добавкой не производилось.

В случае растворов 3N $AgNO_3$, насыщенных в течение двух суток (при 25°С) гептиловым спиртом, при токе $I = 0{,}96 \cdot 10^{-6}$ А, скорость удлинения нити составляла 50 μ/мин., что соответствовало плотности тока «D_k» = 0,78 А/см². В растворе, насыщенном октиловым спиртом, при токе $I = 0{,}96 \cdot 10^{-6}$А росла нить, представляющая собою цепь кристаллов кубической формы, со скоростью $\Delta l/\Delta t = 25$ μ/мин., т. е. «D_k» = = 0,39 А/см². В случае этой добавки при малом токе $I = 0{,}12 \cdot 10^{-6}$ скорость возрастает до 54 μ/мин.

При добавке нонилового спирта также возникали нити, скорость удлинения которых в пределах токов от $1{,}2 \cdot 10^{-8}$ до $0{,}9 \cdot 10^{-6}$А была порядка 13—18 μ/мин.

Особый характер нитей обнаружился в растворах, содержащих добавки, которые были извлечены 3*N* раствором $AgNO_3$ при подогреве из олеиновой кислоты и при соприкосновении с технической резиной. Последняя разбухала и получающиеся из нее вязкие продукты поступали в раствор. Образующиеся в таких растворах при малых ($2{,}5 \cdot 10^{-8}$А) токах весьма тонкие нити ($d = 1$ μ) были цилиндрической формы, напряженного вида и в процессе роста закручивались в кольца и плоские спирали. В дальнейшем нить самопроизвольно раскручивалась, скачкообразно или плавно смещаясь, что весьма затрудняло измерение удлинений ее растущего конца. Потенциал катода, измеренный по отношению к серебряному электроду в том же растворе, не превышал (даже для растворов с $C_{ол} = 0{,}23$ от «насыщения») величины 28mV при токе $i = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$А.

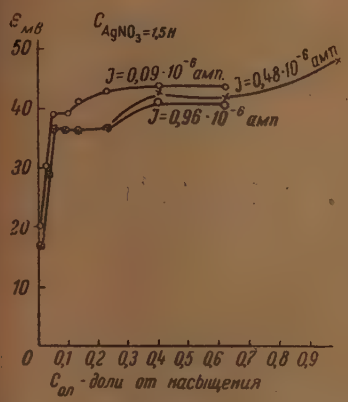


Рис. 19. Зависимость потенциала катода при росте нити от концентрации добавки из олеиновой кислоты

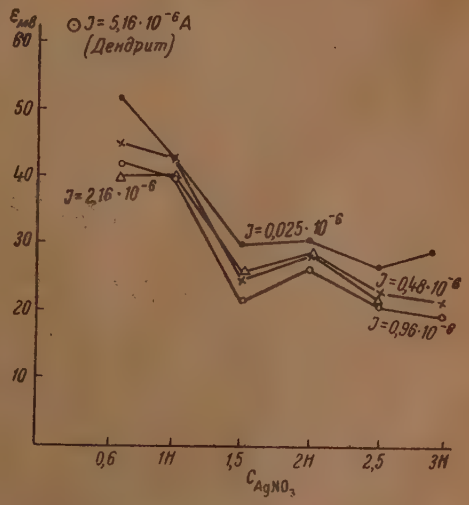


Рис. 20. Зависимость потенциала катода с растущей нитью от концентрации C_{AgNO_3} при $C_{ол} = 0{,}09_{насыщ.}$

4. Вышеописанные наблюдения и результаты измерений обнаружили значительное (до 2,5 раз) возрастание скорости удлинения нитевидных кристаллов при уменьшении силы тока в цепи ячейки. Эту повышенную скорость выделения металла можно охарактеризовать возрастанием «плотности тока» I/S = «D_k», доходившей в наших опытах роста нитевидных кристаллов серебра до 25 А/см². То обстоятельство, что нарушение постоянства отношения I/S с увеличением концентрации пассивирующих добавок отмечается уже при больших токах, позволяет сделать предположение о том, что оно наступает в случае добавки одной и той же природы при одинаковом сечении нити.

Эти результаты находятся в соответствии с развитыми ранее одним из авторов настоящей статьи совместно с П. Д. Данковым представлениями о сохранении при свободном росте кристалла постоянства отношения тока к диффузионному потоку ионов. Для тонких нитей диффузионный поток, приходящийся на единицу поверхности, возрастает за счет бокового подвода ионов. С этими представлениями хорошо согласуется и тот факт, что значительное возрастание $\Delta l/\Delta t$ при этом не связано с заметным возрастанием потенциала. Более детальное сопоставление обнаруженных в настоя-

щем экспериментальном исследовании закономерностей с установленными ранее осуществлено в особом сообщении [10].

Отмеченная выше (при описании методики) зависимость пассивирующих свойств раствора от условий его получения и желательность взаимного сопоставления результатов исследования растворов различного происхождения привели сперва к предположению о возможности однозначной характеристики таких растворов по величине скорости удлинения $\Delta l/\Delta t$ возникающих в них кристаллических нитей, например, в области относительного постоянства $\Delta l/\Delta t$. В дальнейшем, однако, выяснилось, что эта характеристика даже для растворов с добавкой одного и того же исходного вещества, например, олеиновой кислоты далеко не достаточна. Одна и та же величина $\Delta l/\Delta t$ может соответствовать малой концентрации сильноактивной добавки или большой концентрации малоактивной добавки. В соответствии с этим такие растворы окажутся в разных интервалах кривой зависимости $\Delta l/\Delta t$ от концентрации добавки (см. рис. 9), от чего, как показал опыт, зависит стабильность условий роста при случайных колебаниях состава, а следовательно, и характер кристаллизации нити. Так, наиболее устойчивый рост правильно оформленных нитей осуществлялся в случае, например, желатины при концентрациях добавки, соответствующих положению на горизонтальной площадке кривой $\Delta l/\Delta t$ — $C_ж$ в области концентрации желатины от 0,005 до 0,2 г/л. В области же резкой зависимости $\Delta l/\Delta t$ от $C_ж$ условия менее благоприятны.

Исследования процесса роста нитевидных кристаллов в растворах с различным содержанием $AgNO_3$ выявили, что в растворах с концентрацией $< 0{,}1\ N$ закономерного роста нитей не наблюдается — растут ветвистые тонкие дендриты, повидимому являющиеся основой осадков, описываемых как «губчатые».

Приведенные в настоящем сообщении материалы представляют интерес не только для теории электрокристаллизации; они проливают свет и на практически важную проблему строения и свойств сложных поликристаллических осадков. Многочисленные наблюдения выявили границы условий закономерной кристаллизации на грани.

В случае растворов с более высокой концентрацией активной добавки нижний предел роста нитей соответствует весьма тонким (например в случае растворов, насыщенных олеиновой кислотой), толщиной около 0,4μ (см. рис. 13) нитям и силе тока, равной $9 \cdot 10^{-8}$А. В менее концентрированных — по добавке поверхностно-активного вещества — растворах (например — 0,025 от «насыщения») нижний предел соответствует нитям толщиною 0,7 μ, хотя и меньшей силе тока $I = 1 \cdot 10^{-8}$А. Для добавок различной природы этот предел различен. Верхний предел роста нитей характеризуется переходом нити в дендрит через промежуточную форму пилообразной (см. рис. 4) нити. Обоснование закономерности этого перехода, совершающегося на определенном этапе расширения нити, также вытекает из представлений о роли диффузионного потока при развитии кристалла и осуществлено в указаной выше статье.

Выводы

1. Установлено значительное возрастание — до 2,5 раза — скорости удлинения $\Delta l/\Delta t$ нитевидного кристалла серебра при уменьшении силы тока в цепи ячейки. В случае растворов с активными добавками отношение I/S или величина «плотности тока» достигала значений «D_k» = 25 А/см².

2. Показано, что столь значительное возрастание I/S не связано с существенным возрастанием потенциала катода.

3. Изучена зависимость обнаруженного нарушения постоянства I/S в области малых токов от природы добавок поверхностно-активных веществ, их концентрации, концентрации $AgNO_3$; исследованы новые, приводящие к образованию нитей поверхностно-активные добавки. Описана новая фор-

ма кристаллических нитей с подавленными кристаллическими характеристиками и резко выраженной подчиненностью поверхностно-энергетическим факторам.

4. Обследован нижний (прекращение роста нити) и верхний (превращение ее в дендрит) пределы закономерной кристаллизации нитей и зависимость их от условий электролиза.

5. Все обнаруженные закономерности поставлены в связь с представлениями о постоянстве отношения тока к диффузионному потоку, распространенными на случай весьма тонких нитей (малых потребляющих поверхностей), при которых диффузионный поток возрастает за счет бокового подвода ионов. Более детальное сопоставление результатов настоящего исследования с ранее установленными закономерностями роста кристаллов осуществлено в особом сообщении.

Институт физической химии
Академии Наук СССР
Лаборатория структуры
поверхностных слоев
Москва

Поступила
21.VII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, ДАН СССР 48, № 1, стр. 15, 1945; Успехи химии, XVII, 710, 1948.
2. Kohlschütter, Z. Elektrochem., 38, 345, 1932.
3. Цитировано по Г. П. Фаерман, Сообщения о научно-исследовательских работах Всес. хим. об-ва им. Менделеева, вып. I, стр. 14, 1947.
4. Kohlschütter u. Torricelli, Z. Elektroch., 38, 213, 1932.
5. А. Г. Самарцев, ДАН, II, 478, 1935; Труды второй конференции по коррозии металлов, I, стр. 133, 1940.
6. А. Т. Ваграмян, ДАН, 22. 243, 1939; Труды второй конференции по коррозии металлов I, стр. 149, 1940.
7. Aten u. Boerlage, Rec. Trav. Chim., 39, 720, 1920.
8. К. М. Горбунова и А. И. Жукова, Журн. физ. хим., 22, 1097, 1948.
9. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, Доклад на общем собрании отделения химических наук, ноябрь, 1946.
10. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, Журн. физ. хим., 23, 616, 1949.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ И ДИФФУЗИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

К. М. Горбунова и П. Д. Данков

1. Одним из авторов настоящей статьи совместно с А. И. Жуковой [1] были наблюдены своеобразные явления приспособления формы и размеров нитевидных кристаллов серебра к условиям электрокристаллизации. Было показано, что обнаруженное рядом авторов [2] постоянство отношения силы тока (I) в цепи ячейки к сечению (S) одиночно растущего нитевидного кристалла ($\frac{I}{S} = \text{const}$) не выполняется при переходе в область малых сил тока, которым соответствуют малые сечения кристаллов.

Как показывают приводимые ниже соображения, этот результат находится в согласии с высказанной нами точкой зрения [3] об определяющей и регулирующей роли величины диффузионного потока ионов металла, питающего электролитический рост кристалла.

Устанавливаемые при этом закономерности роста нитевидных кристаллов оказываются существенными при выяснении общих законов роста более сложных электролитических осадков.

2. Микроскопическое наблюдение роста нитевидных кристаллов выявило интересный характер процесса расширения кристалла после скачкообразного увеличения тока в цепи ячейки. На рис. 1 и 2 представлены фотографии места расширения кристалла; процесс расширения наблюдался в микроскоп. К моменту увеличения тока край нити — торец был составлен из двух наклоненных друг к другу под углом 120° граней, след которых виден на фотографиях. После увеличения тока выделение металла начинается на вступивших в действие боковых гранях, т. е. кристаллизация сдвигается как бы назад, что отчетливо видно на рис. 1. Происходящее при этом увеличение сечения кристалла-нити осуществляется в основном за счет его расширения, толщина его возрастает лишь в малой степени или частично (рис. 2). На рис. 3 дана схема увеличения сечения кристалла. Обозначенный на схеме стык слоев серебра, отлагающихся на двух смежных гранях, например, боковой грани и одной из граней торца, виден на фотографиях рис. 1 и, особенно отчетливо, на рис. 2.

Такой механизм расширения нити определяется различием в перенапряжениях η_{hkl} образования двухмерных зародышей на различных гранях кристалла. Подобные различия были обнаружены одним из авторов настоящей работы на примерах электрокристаллизации цинка на гранях (0001), (1010) и (1120) [5].

Согласно кристаллохимической теории электрокристаллизации [4] приспособление сечения нитевидного кристалла происходит благодаря возможностям роста его боковых граней при повышении общего перенапряжения катода (при увеличении силы тока в цепи ячейки) или пассивирования краев растущей грани при понижении перенапряжения (при уменьшении силы тока).

Установившийся рост нитевидного кристалла (при заданном составе электролизуемого раствора и при постоянной силе тока) совершается путем периодического наслоения металла на единственно растущей грани. Каждый период характеризуется образованием наслоения (пакета) двухмерных зародышей на всей грани. Стадия образования пакета двухмерных

Рис. 1. Фотография нити серебра, соответствующая этапу резкого увеличения тока и расширения нити

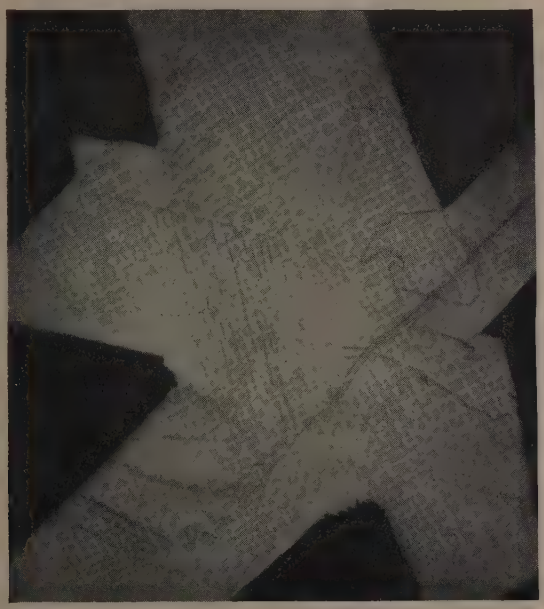


Рис. 2. Нить серебра в этап увеличения тока, приведшего к разветвлению нити; видны следы слоев роста и направление роста разных граней

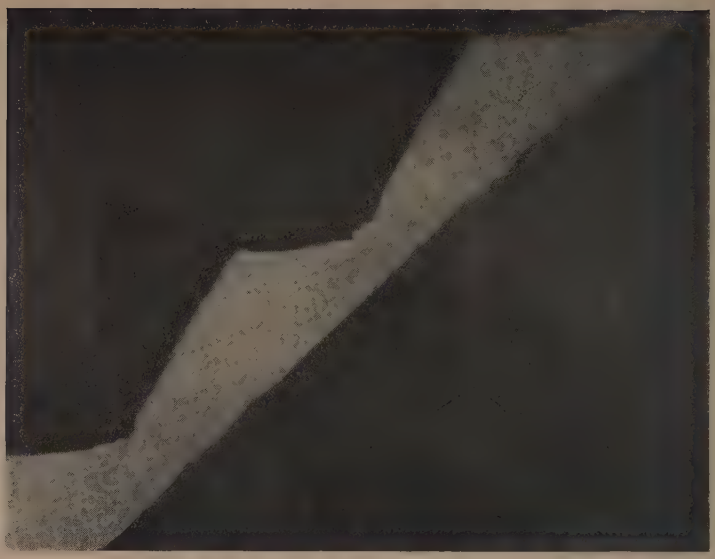


Рис. 7. Фотография участка кристалла нити из серебра пилообразной формы; переходная форма к дендриту

Рис. 9. Дендрит кобальта из расплава 0,005 $CoCl_2$, KCl, NaCl, LiCl, полученный Ц. А. Аджемян

зародышей происходит при некотором предельном значении эффективного перенапряжения $\eta_{эф} = \eta_{2h_0k_0l_0}$, при котором достаточно быстро возникают двухмерные зародыши на растущей грани $(h_0k_0l_0)$. Боковые грани кристалла $(h_i\,k_i\,l_i)$ оказываются не способными к росту, так как соответственный процесс достаточно быстрого возникновения двухмерных зародышей требует более высокого эффективного перенапряжения $(\eta_{2h_ik_il_i} > \eta_{эф})$.

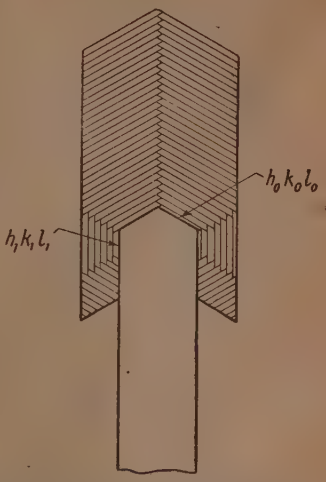


Рис. 3. Схема расширения кристалла на этапе увеличения тока

При скачкообразном увеличении силы тока в цепи ячейки с растущим нитевидным кристаллом установившийся режим электрокристаллизации нарушается. Число электронов, подаваемых на катод, оказывается большим, чем количество разряжающихся ионов металла. Поэтому отрицательный заряд электрода увеличивается, т. е. общее для всего катода в целом перенапряжение $(\eta_{изм})$ возрастает. При этом оказывается возможным достижение значений перенапряжений, превышающих перенапряжение выделения двухмерных зародышей на боковых гранях $(\eta_{изм} = \eta_{эф} \geqslant \eta_{2h_i\,k_i\,l_i})$, и в силу этого боковые грани начнут расти. Параллельно этому на исходной растущей грани $(h_0\,k_0\,l_0)$ совершается более интенсивный, чем прежде, рост, так как перенапряжение катода оказывается значительно превышающим предельную величину перенапряжения образования двухмерных зародышей на ней $(\eta_{эф} \geqslant \eta_{2\,h_0\,k_0\,l_0})$.

Суммарный ток разряда ионов металла при этих параллельных процессах скачкообразно достигает значений, превышающих установленный ток в цепи ячейки. В силу этого будут разряжаться ионы, входящие в состав двойного электрического слоя. Очевидно, соответственно этому перенапряжение катода будет уменьшаться. С момента достижения перенапряжением величины $\eta_{изм} < \eta_{2h_i\,k_i\,l_i}$ рост боковых граней становится невозможным. Но расширившаяся благодаря их росту основная грань $(h_0\,k_0\,l_0)$ продолжает расти, как и прежде, с тем изменением, что ее площадь увеличена пропорционально увеличению силы тока, в согласии с отношением $\frac{I}{S}$ = постоянная. В результате увеличения силы тока в цепи ячейки измеряемое перенапряжение $\eta_{изм}$, испытав кратковременное возрастание, возвращается к исходному значению, а площадь торцевой грани, увеличившись пропорционально силе тока, сохраняет свою величину при дальнейшем удлинении нитевидного кристалла. В условиях установившегося роста скорость удлинения кристалла $\frac{\Delta l}{\Delta t}$, являющаяся основной экспериментально измеряемой величиной при микроскопических наблюдениях рассмотренных процессов, остается постоянной при различных силах тока в цепи ячейки. Применяя закон Фарадея к процессу выделения металла на одной грани нитевидного кристалла с площадью S: $I = \frac{\nu F \rho}{A} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta t} \cdot S$, с общепринятыми обозначениями соответствующих величин, получаем в случае постоянства отношения $\frac{\Delta l}{\Delta t}$, как необходимое следствие, и постоянство отношения $\frac{I}{S}$, так как $\frac{I}{S} = k_0 \frac{\Delta l}{\Delta t}$, где $k_0 = \frac{\nu F \rho}{A}$.

Таким образом, независимо от силы тока в цепи ячейки, установившийся рост кристалла в растворе заданного состава характеризуется постоянством измеряемого перенапряжения ($\eta_{изм}$ = постоянной) и скорости удлинения нити ($\frac{\Delta l}{\Delta t}$ = постоянной. Последнее условие может быть развито в следующем положении: количество металла, выделяющегося на единице площади растущей грани при электролизе раствора данного состава, сохраняется постоянным при различных силах тока в цепи ячейки.

Такое же получаемое из опыта заключение сделано и для роста нитевидного кристалла при убывающих силах тока в цепи ячейки. Объяснение переходного механизма приспособления сечения кристалла в этом случае будет более сложным. Уменьшение силы тока в цепи ячейки приводит к тому, что подводимых к катоду электронов окажется недостаточно для установившегося процесса разряда ионов металла, обеспечиваемого наличием достаточного большого количества активных мест у фронта роста. Поэтому заряды будут извлекаться из двойного электрического слоя и перенапряжение упадет до некоторого минимального значения $\eta_{изм} < \eta_{2h_0k_0l_0}$, при котором происходит неупорядоченное возникновение двухмерных зародышей и незавершаемое распространение их пакетов по грани, так как систематическое образование двухмерных зародышей и завершение их у краев грани оказывается возможным только при достаточном перенапряжении ($\eta_{2h_0k_0l_0} \geqslant \eta_{эф}$), обеспечивающем заметную вероятность образования зародышей. Во время протекания этого переходного процесса края грани подвергаются прогрессирующему пассивированию, так как новые зародыши должны образовываться чаще в средине грани, чем у ее краев, ввиду простой пропорциональности между вероятностью образования зародышей и величиной площади, на которой они могут возникнуть, а площадь средины грани, очевидно, во много раз больше площади краевой зоны. Поэтому краевые зоны грани не обновляются путем выделения новых порций металла и таким образом прогрессивно пассивируются составными частями раствора. Такое явление должно совершаться до тех пор, пока конкуренция рассмотренных факторов не приведет к такой поверхности торца кристалла, при которой восстановится исходное перенапряжение ($\eta_{эф} = \eta_{2h_0k_0l_0}$) и будет выполняться условие $\frac{I}{S}$ = постоян. вытекающее из опытных данных. Очевидно, последнее равенство, так же как при рассмотрении увеличения сечения кристалла при растущей силе тока, является равносильным выражению $\frac{\Delta l}{\Delta t}$ = постоянной непосредственно получаемому из опыта и определяющему постоянство количества металла, выделяемого на единице площади торца в единицу времени.

3. Возможность установления постоянства скорости выделения металла $\left(\frac{dm}{dt \cdot S}\right)$ на единице площади торца нитевидного кристалла, независимо от силы тока в цепи ячейки, истолковывается, как мы видим, кристаллохимическим путем, т. е. путем использования представлений о перенапряжениях ($\eta_{2h_i k_i l_i}$), заметно повышающих вероятность образования двухмерных зародышей на различных гранях кристалла — при кристаллохимических актах перехода ионов металла из раствора в кристалл. Однако, для объяснения самого постоянства величин $\frac{I}{S_i} \approx \frac{\Delta l}{\Delta t} \approx \frac{dm}{dt \cdot S}$ кристаллохимических представлений недостаточно.

Как показало исследование [3] условий подвода ионов металла к поверхности растущей грани из раствора, равенство $\frac{dm}{dt \cdot S}$ = постоян. является следствием ограничений, определяемых интенсивностью нормального к поверхности диффузионного потока ионов, за счет которых происходит рост грани. При постоянных условиях температуры, концентрации ионов

металла и вязкости раствора интенсивность потока диффузии может изменяться только при изменении градиента концентрации по направлению нормали к поверхности.

Грубо говоря, величина этого градиента определяется разностью концентраций в средине раствора ($C_с$) и возле катода ($C_к$) и толщиной зоны объединения раствора (Δx). При установившемся росте нитевидного кристалла указанный градиент становится постоянным, отвечающим постоянству потребления ионов при I = постоян. Это отвечает постоянной концентрации у катода $C_к$, если допустить, что толщина диффузионного слоя (Δx) не изменяется со временем.

Наблюдаемое на опыте периодическое отложение металла на грани разделяется в кристаллохимической теории электрокристаллизации [4] на две стадии: 1) образования пакета зародышей и 2) разрастание его до пределов грани. Первая стадия сопровождается увеличением эффективного перенапряжения до максимального значения η_{max} и падением его до некоторого минимального значения η_0 за счет концентрационной поляризации $\psi_ф$. Эта последняя величина вызывается резким падением концентрации ($C_к$) ионов металла возле фронта роста, который быстро потребляет ионы из близлежащего объема раствора еще до более низкого значения (C_0). Такой процесс происходит сосредоточенно у фронта роста и вероятно подчиняется известному выражению изменения концентрации, выведенному Сандом [6],

$$C_0 = C_к - bit^{1/2}.$$

В этом выражении применительно к нашему случаю i будет плотность тока разряда ионов и t — время пребывания фронта роста в данной зоне раствора.

Величина разности $C_к - C_0$ не должна увеличиваться выше того значения, при котором еще возможно за период однократного наслоения металла (τ) восстановление концентрации возле данного участка грани до величины $C_к$ — за счет диффузионного потока из средины раствора $\left(\frac{dC}{dx}\right)$.

Концентрация $C_к$ является при этом предельной величиной, при которой эффективное перенапряжение $\eta_{эф} = \eta_{изм} - \psi_ф$ еще может достигнуть такого значения, при котором вероятность образования зародышей была бы заметной ($\eta_{эф} \gg \eta_2$ $h_0\, k_0\, l_0$. Падение ее до величины меньшей приводит автоматически к повышению $\eta_{изм}$, а это вызывает рост боковых граней, как это было выше отмечено.

Из всего вышеизложенного вытекает, что для стационарного роста нитевидного кристалла необходимо, чтобы плотность потока диффузии ионов металла (Φ) к растущей грани сохранялась постоянной, т. е.

$$I = k'\Phi S,$$

откуда при Φ = постоян. будет $I = kS$, где S есть площадь торца растущего кристалла.

4. При анализе вопроса о геометрической форме и размерах диффузионного потока ионов металла, обеспечивающего рост нитевидного кристалла при постоянном перенапряжении, мы обратили внимание на дополнительный источник их подвода. Оказалось, что при рассмотрении таких малых объектов, как поверхность роста нитевидного кристалла, редко достигающая размеров в $1 \cdot 10^{-5}$ см^2, следует принимать в расчет не только поток диффузии в направлении нормали к поверхности, но и боковую диффузию [рис. 4(а) и (б)], которая по мере уменьшения сечения кристалла становится относительно более заметной. Это находилось в согласии с более ранним

исследованием одного из авторов настоящей работы и действительно обнаружилось при экспериментальных исследованиях нашей лаборатории [1].

В этих исследованиях, относящихся к электрокристаллизации серебра из водных растворов $AgNO_3$ в присутствии добавок из олеиновой кислоты и желатины, было установлено, что при переходе к очень малым силам тока, при которых в соответствии с отношением $\frac{I}{S}$ = постоянная сечение нитевидного кристалла должно стать весьма малым, оно оказывалось еще меньшим; при этом указанное отношение, так же, как пропорциональная ему скорость удлинения $\frac{\Delta l}{\Delta t}$, становились убывающими функциями

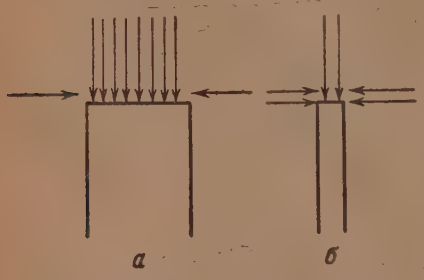


Рис. 4. Схема, отражающая относительное возрастание роли бокового подвода ионов при переходе к тонким кристаллическим нитям

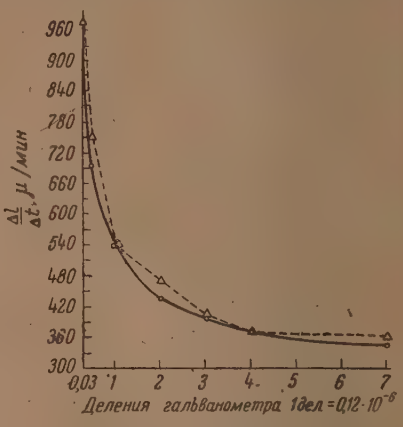


Рис. 5. Зависимость скорости роста одиночной нити $\Delta l/\Delta t$ от силы тока в цепи ячейки. Раствор 1,5 N $AgNO_3$ с добавкой «вытяжки» из олеиновой кислоты. Деление гальванометра 1 дел. = $0,12 \cdot 10^{-6}$ А

силы тока $\frac{I}{S} = k_0 \frac{\Delta l}{\Delta t} = f(I) \neq$ постоян., что видно из графика рис. 5.

Математическая интерпретация указанной зависимости получается при использовании вышеуказанной точки зрения о дополнительном боковом потоке диффузии. Действительно, полагая попрежнему силу тока пропорциональной сечению потока диффузии ($I = kS$), будем считать это сечение равным сумме из площади растущего торца кристалла S_1 и сечения бокового потока S_2. Если сечение кристалла имеет форму квадрата со стороной M, то $S_1 = M^2$. Одно из измерений боковых потоков будет пропорционально линейному размеру сечения кристалла (M). Второе измерение определить труднее. Однако возможно, что по порядку величины оно близко к размеру высоты d фронта роста слоя металла, периодически распространяющегося по грани. При этом эффективным окажется только некоторая доля (a) периметра грани кристалла. Отсюда сечение потока боковой диффузии выразится простой формулой: $S_2 = adM$, а сила тока определится соотношением:

$$I = k(M^2 + adM). \qquad (\alpha)$$

Поскольку один из размеров сечения бокового потока диффузии (d) и его протяженность (a) не могут быть без специального исследования уточнены, то в дальнейшем их произведение объединим в одном коэффициенте ($ad = b$), тогда

$$I = k(M^2 + bM) = k\left(1 + \frac{b}{M}\right)M^2. \qquad (\beta)$$

Сопоставляя это уравнение с выражением закона Фарадея:

$$I = k_0 \frac{\Delta l}{\Delta t} M^2, \text{ найдем } \frac{\Delta l}{\Delta t} = \frac{k}{k_0}\left(1 + \frac{b}{M}\right).$$

Выражая M через I в соответствии с уравнением (β), получим формулу:

$$\frac{\Delta l}{\Delta t} = \frac{k}{k_0}\left(1 + \frac{b}{M}\right) = \frac{k}{k_0}\left(1 + \frac{b}{-\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{I}{k}}}\right).$$

Применительно к случаю, описываемому графиком рис. 5, полученное уравнение дает удовлетворительный ход зависимости $\frac{\Delta l}{\Delta t}$ от I, если постоянную величину определить из соотношения $\left(\frac{\Delta l}{\Delta t}\right)$постоянная$= \frac{k}{k_0}$, т.е. принять значение $\frac{\Delta l}{\Delta t}$ в области его постоянства высоких значений M за величину $\frac{k}{k_0}$, а величину b вычислить из одного из переменных значений $\frac{\Delta l}{\Delta t}$ и отвечающей ей площади сечения нитевидного кристалла.

После нахождения коэффициентов $\frac{k}{k_0} = 275{,}6 \cdot 10^{-4}$ см/мин.* $b = 1{,}024 \cdot 10^{-4}$ см и $k = 4{,}3 \frac{\text{кулон}}{\text{сек/см}^4}$, можно представить вышеприведенное уравнение в следующем виде:

$$\frac{\Delta l}{\Delta t} = 275{,}6 \cdot \left[1 + \frac{1{,}024}{-0{,}512 + \sqrt{0{,}262 + 0{,}232 \cdot 10^8 I}}\right] \cdot \frac{\text{микр}}{\text{мин}}.$$

С помощью этой формулы и была вычислена сплошная кривая рис. 5.

Аналогичный ход кривой скорости удлинения кристалла в зависимости от силы тока в цепи ячейки получен в цитированной работе [1] и в случае других концентраций пассиватора (вытяжки из водных эмульсий олеиновой кислоты). При этом предельная (малая) величина $\frac{\Delta l}{\Delta t}$, сохраняющаяся приближенно постоянной в области относительно больших сил тока, а также характерное измеряемое перенапряжение ($\eta_{изм}$), для различных концентраций пассиватора принимали различные значения. Но площадь сечения кристаллов, при которой происходило нарушение равенства $\frac{\Delta l}{\Delta t}$ =постоянная, оставалась приблизительно одинаковой при изменении концентрации пассиватора. Это можно усмотреть из графика рис. 6, где дана зависимость $\frac{I}{S}$ от площади сечения кристалла для двух различных концентраций пассиватора. Как видно из чертежа, перегиб кривых в обоих случаях начинается при сечении приблизительно в $10 \cdot 10^{-8}$ см², т. е. при толщине кристалла порядка 3μ.

Сходные наблюдения [1] сделаны также для случаев электрокристаллизации серебра из растворов $AgNO_3$, содержавших добавки желатины. Это свидетельствует об общности наблюденных явлений и высказанных здесь соображений о законах роста кристаллов. Однако в случае пассиватора — желатины — предельные размеры сечения кристалов, при которых не сохраняется постоянство $\frac{I}{S}$, оказываются другими, большими, а именно согласно данным Горбуновой и Жуковой отклонение от постоян-

* k_0 — постоянная, вычисляемая из величин валентности, атомного веса металла и числа Фарадея.

ства $\frac{I}{S}$ наблюдаются уже начиная с сечения, равного $\sim 30 \cdot 10^{-8}$ см². Это может быть обусловлено и неравномерно вытянутым поперечным сечением плоских нитей, возникающих в присутствии желатины. В случае нитей такой формы роль бовокого потока диффузии может сказываться при значительно больших сечениях*.

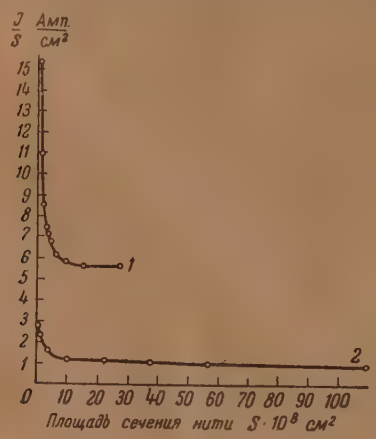


Рис. 6. Зависимость I/S или «D_k» от площади сечения кристаллической нити по данным, представленным кривой *1* и *2* рис. 13 из статьи К. М. Горбуновой и А. И. Жуковой. Площадь сечения нити $S \cdot 10^8$ см²

5. В работе К.М. Горбуновой и А.И. Жуковой[1] был выявлен «верхний» предел роста нитевидного кристалла, наступающий при увеличении тока до значений, за которыми нитевидный рост переходит в рост с образованием дендритов. Он характеризуется самопроизвольным пространственным разделением первоначально единой активной грани или объединенного комплекса их (в случае торца — нити сложной формы) на несколько кристаллов, растущих в различных участках прикатодного раствора. Многочисленные наблюдения процессов возникновения дендритов различной формы, так же как и промежуточных образований между собственною нитью и дендритом, а именно нитей пилообразной формы (рис. 7; см. рис. 4 в статье К. М. Горбуновой и И. А. Жуковой), и сопоставление их с многочисленными описаниями и фотографиями, приведенными в наших исследованиях и работах других авторов, указывают на то, что и в этом процессе ведущую роль играет диффузионный фактор.

Рассмотрим ближе условия роста нити при большом токе и соответственно большом сечении. В течение непродолжительного времени ее развития, срок которого может быть определен приблизительно по формуле Санда, произойдет быстрое сосредоточенное потребление большого количества ионов. Оно приведет к значительному обеднению раствора у поверхности грани ($C_к$). При этом возникает высокая концентрационная поляризация ψ_0, обусловливающая временное торможение разряда ионов на данной грани ($h_0\ k_0\ l_0$) из-за снижения $\eta_{эф}$. При заданной скорости процесса (I) это приведет к дозарядке двойного слоя и повышению потенциала всего катода до величины, при которой на боковых гранях ($h_l\ k_l\ l_l$), соприкасающихся с необедненным (исходным) раствором, достигается высокое значение $\eta_{эф}$. Если $\eta_{эф}$ превышает перенапряжение, обеспечивающее достаточную вероятность образования двухмерных зародышей ($\eta_{эф} > \eta_{2h_i\ k_i\ l_i}$), то боковые грани начинают расти.

* Аналогичные рассуждения и расчеты, характеризующие величину местного тока коррозии в зависимости от потока диффузии кислорода-деполяризатора, приведены Н. Д. Томашевым [7].

Начавшийся процесс разряда ионов на боковых гранях в течение некоторого времени оказывается в более благоприятных условиях, т. е. при установившемся общем перенапряжении ($\eta_{изм}$) катода $\eta_{эф h_i k_i l_i} \gg \eta_{эф\, h_0 k_0 l_0}$, благодаря чему по описанной выше схеме боковые ветви нити расширяются, а основной ствол сокращает сечение. Однако с течением времени у этих ветвей начинает в свою очередь проявляться прогрессирующее падение концентрации, которое распространяется в глубь раствора, окружающего растущую грань ветви; возникающее при этом уменьшение величины $C_к$ и увеличение ψ снижает интенсивность выделения на концах ветви и ведет к сужению ее сечения. В то же время уменьшение общего потребления у основного ствола дендрита приводит к восстановлению концентрации в окружающем его растворе, к возрастанию диффузионного потока и снижению ψ_0; тогда при остающемся все время (приблизительно) постоянным $\eta_{изм}$ эффективное перенапряжение возле торца ствола дендрита увеличивается, что и приводит к новому его расширению. В дальнейшем описанный процесс может повторяться, приводя к своеобразным дендритным формам кристаллов.

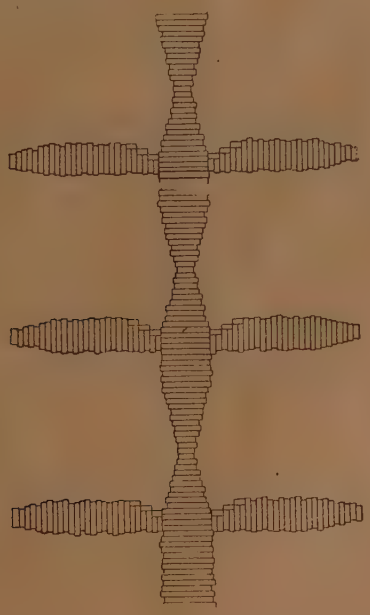


Рис. 8. Схема развития дендрита; ответвления начинаются в момент наибольшего расширения ствола дендрита

Отмеченное прогрессивное снижение $\eta_{эф}$ у растущих граней боковых ветвей приводит чаще всего к полному прекращению их роста. При повторении же процесса энергетически более выгодным оказывается образование новых ветвей на более свежих участках боковых граней растущего ствола дендрита. На рис. 8 дана схема роста подобного дендрита, прекрасной иллюстрацией которой служит приведенная на рис. 9 фотография дендрита кобальта, полученная Ц. А. Аджемяном в нашей лаборатории при электролизе расплава 0,005 $CoCl_2$, KCl, NaCl, LiCl.

Из развитых здесь представлений вытекают возможности анализа вопроса о диффузионных потоках, обеспечивающих электрокристаллиза-

ционный рост кристаллов. Из сопоставления длин отдельных участков дендритов и силы тока в цепи ячейки можно определить время, протекающее до предельного снижения концентрации возле растущих граней, и установить диффузионные условия смены одного этапа процесса другим.

Из всего изложенного вытекает, что фактором, приводящим к возникновению дендритов, является возможность пространственного разделения потребления ионов при электрокристаллизации. Чем менее благоприятны условия диффузии, например, чем меньше концентрация раствора, тем существенней становится эта возможность и тем в большей степени осуществляется такое дробление и расчленение активной поверхности. Практически это приведет к увеличению числа кристаллических ветвей дендрита или даже к появлению системы кристаллов, составляющих рыхлый в этих случаях осадок.

6. Рассмотренные в настоящей статье закономерности роста нитевидных кристаллов, установленные в экспериментальных исследованиях нашей лаборатории [1], и высказанные здесь соображения оказываются существенными и при изучении роста поликристаллических осадков. Оставляя обсуждение этих более сложных случаев электрокристаллизации до следующей статьи, отметим только, что систематическое применение развитых здесь представлений к сумме кристаллов, составляющих электролитические осадки, обещает интересные перспективы для развития теории их роста.

Институт физической химии
Академии Наук СССР
Лаборатория структуры поверхностных слоев
Москва

Поступила
21.VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова и А. И. Жукова, Журн. физ. хим., 23, 1949.
2. А. Г. Самарцев, ДАН, II, 478, 1935. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., 311, 1939.
3. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, Отчет КЭИН (1943); Доклад на общем собрании Отделения химических наук АН СССР, ноябрь 1946 г.
4. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, ДАН, 48, 15, 1945; Успехи химии, XVII, 710, 1948.
5. К. М. Горбунова, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, 1940, II, стр. 142, 1943.
6. Sand, Z. phys. Chem., 35, 642, 1900.
7. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. АН СССР, стр. 180, 1947.

О РАСЧЕТЕ ПРОСТЕЙШИХ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Б. Я. Пинес

Основные уравнения в области сосуществования двух фаз

Ранее [1,2] автором был опубликован приближенный расчет простейших диаграмм равновесия сплавов, в котором даны аналитические выражения для кривых, разделяющих области существования смесей разных фаз и определяющих взаимную растворимость компонент.

В указанном расчете были приняты приближенные выражения для энергии и энтропии раствора, которыми пользуются в теории упорядочения твердых растворов, и, таким образом, учтены лишь „конфигурационные" слагаемые энергии и энтропии. Энергия неупорядоченного раствора определена как сумма „взаимных" энергий частиц и выражена через концентрацию и величину так называемой „энергии смещения" (избыток взаимной потенциальной энергии разноименных частиц над средней энергией одноименных). Для энтропии взято больцмановское значение энтропии смешения.

В согласии с основными используемыми приближениями, при выводе уравнений кривых распада (расслоения), сопряженного с фазовым переходом, было принято, что разность энтропий сосуществующих фаз (растворов) постоянна в точке перехода и определяется не родом вещества, а только строением фаз (типом кристаллической решетки), т. е. для изменения энтропии при фазовом переходе учтено также только „конфигурационное" слагаемое. Допустимость такого приближения была проверена путем сравнения скачка энтропии при плавлении у разных металлов. Оказывается, металлы с одним и тем же типом кристаллической решетки действительно обнаруживают (в первом приближении) одинаковый скачок энтропии при плавлении [1].

Уравнения кривых распада (расслоения) растворов, протекающего с фазовым переходом, были получены (из условия минимума свободной энергии системы) в следующей форме:

$$kT = \frac{y(1-y)\,u^{\mathrm{II}} - [x^2 + y(1-2x)]\,u^{\mathrm{I}} - kq\,[(1-y)\,T_A + yT_B]}{(1-y)\ln\dfrac{1-x}{1-y} + y\ln\dfrac{x}{q} - q} =$$

$$= \frac{[y^2 + x(1-2y)]\,u^{\mathrm{II}} - x(1-x)\,u^{\mathrm{I}} - kq\,[(1-x)\,T_A + xT_B]}{(1-x)\ln\dfrac{1-x}{1-y} + x\ln\dfrac{x}{y} - q}. \qquad (1)$$

Здесь x и y — концентрация растворенного вещества (компонента B) в фазах I и II;

u^{I} и u^{II} — энергии смешения в фазах I и II;

T_A и T_B — температуры фазового перехода (II — I) чистых компонент (растворителя A и растворенного вещества B);

k — постоянная Больцмана

и $q = \ln \frac{p^{\mathrm{I}}}{p^{\mathrm{II}}}$ — дополнительная (к концентрационной) разность энтропии фаз I и II на 1 атом (1 частицу раствора) в точке перехода (для определенности принято $T_A < T_B$ и $q > 0$, т. е. фаза I предполагается существующей в области более высоких температур, чем фаза II).

Можно написать уравнения (1) и так:

$$kT = \frac{u^{\mathrm{I}} x^2 - u^{\mathrm{II}} y^2 + kqT_A}{q - \ln \frac{1-x}{1-y}} = \frac{u^{\mathrm{I}} (1-x)^2 - u^{\mathrm{II}} (1-y)^2 + kqT_B}{q - \ln \frac{x}{y}}. \qquad (1')$$

Уравнения (1) или (1') отвечают равновесным кривым растворимости $x = x(T)$ и $y = y(T)$, если выполнены условия:

$$-2u^{\mathrm{I}} + \frac{kT}{x(1-x)} > 0 \quad \text{и} \quad -2u^{\mathrm{II}} + \frac{kT}{y(1-y)} > 0. \qquad (2)$$

Может быть следует подчеркнуть, что выписанные уравнения относятся к температурной области сосуществования двух фаз I и II и неприменимы (недостаточны) там, где наблюдается, например, еще один фазовый переход (II — III или I — III; ср. ниже).

Из уравнений (1) и (2) вытекает, что характер кривых, составляющих диаграмму равновесия, определяется 5 константами: двумя энергиями смешения в фазах I и II — u^{I} и u^{II}, скачком энтропии при фазовом переходе — q и температурами фазового перехода чистых компонент T_A и T_B.

Ввиду невозможности разделить уравнения для x и y и выразить из трансцендентных уравнений (1) x и y в виде явных функций от T, нам пришлось для выяснения количественных соотношений между константами, отвечающих тому или иному виду диаграммы равновесия, прибегнуть к разложению логарифмов в знаменателях выражения (1) в ряды. Разложение производилось по степеням $\delta_1 = y - x$ или $\delta_2 = x - y$, после чего уравнения (1) могли быть приближенно представлены, например, в виде:

$$\left.\begin{aligned} \delta_2 = x - y &= \frac{(1-2y)(u^{\mathrm{I}} - u^{\mathrm{II}}) + kq(T_B - T_A)}{\frac{kT}{y(1-y)} - 2u^{\mathrm{I}}}, \\ T = T_A + y(T_B - T_A) - y(1-y)\frac{u^{\mathrm{II}} - u^{\mathrm{I}}}{kq} &- \frac{\delta_2^2}{2qk}\left\{\frac{kT}{y(1-y)} - 2u^{\mathrm{I}}\right\}. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Исследование этих приближенных уравнений, наряду с исходными (1), позволило установить некоторые достаточные (не всегда являющиеся, однако, необходимыми) критерии типов диаграмм равновесия:

1) При $u^{\mathrm{I}} = u^{\mathrm{II}}$ уравнения соответствуют кривым, образующим симметричную „сигару“.

2) При $u^{\mathrm{I}} \neq u^{\mathrm{II}}$ на диаграмме могут получиться кривые с точкой равных концентраций:

$$x_0 = y_0 = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{kq(T_B - T_A)}{u^{\mathrm{I}} - u^{\mathrm{II}}}\right], \qquad (4)$$

лежащей в максимуме или минимуме обеих кривых в зависимости от знака $u^{\mathrm{I}} - u^{\mathrm{II}}$. Точка равных концентраций получается только тогда, когда

$$\left|\frac{kq(T_B - T_A)}{u^{\mathrm{I}} - u^{\mathrm{II}}}\right| < 1, \qquad (4a)$$

т. е, разность теплот плавления компонент меньше разности энергии смешения в двух фазах, что, как нетрудно видеть, имеет простой смысл. Температура, отвечающая точке $x_0 = y_0$:

$$T_m = T_A - \frac{u^{II} - u^{I}}{kq} x_0^2 = T_B + \frac{u^{I} - u^{II}}{kq} (1 - y_0)^2. \qquad (4б)$$

Если условие (4а) не выполнено, диаграмма равновесия отвечает несимметричной сигаре.

Названные типы кривых осуществляются всегда при отрицательных энергиях смешения $u^{I} < 0$ и $u^{II} < 0$, так как при этом автоматически удовлетворены условия (2).

Если одна из величин u^{I} или $u^{II} > 0$, а другая < 0, расчетные кривые ограничены интервалом температур и концентраций, определяемым условием $T \geqslant T_{m_1} = \frac{2u^{I}}{k} x(1 - x)$, или, соответственно, $T \geqslant T_{m_2} = \frac{2u^{II}}{k} y(1 - y)$.

Когда обе энергии смешения больше нуля, область действительности решения ограничена значениями T_{m_1} и T_{m_2}.

3) При $u^{I} > 0$ и $u^{II} < 0$, условие $T = T_{m_1}$ (когда оно совместно с уравнениями (1) определяет перитектическую точку *.

4) При $u^{I} < 0$ и $u^{II} > 0$ условие $T = T_{m_2}$ (если оно совместно с уравнением (1)) определяет эвтектическую точку*. Из приближенных уравнений (3) при $T = T_{m_2} = \frac{2u^{II}}{k} y(1 - y)$, т. е. в эвтектической точке получается:

$$x = x_2 = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{kq(T_B - T_A)}{u^{II} - u^{I}}\right] \qquad (5а)$$

— значение, совпадающее с величиной $x_0 (- y_0)$. Однако в отличие от точки равных концентраций здесь $y \neq x$. Имеются два значения y:

$$y_{1,2} = \frac{1}{2}\left\{1 \pm \sqrt{1 - \frac{2kT_{m_2}}{u^{II}}}\right\}, \qquad (5б)$$

причем

$$T_{m_2} = T_A - \frac{u^{II} - u^{I}}{kq} x_2^2 = T_m. \qquad (5в)$$

Аналогичные соотношения установлены для концентраций и температур в перитектической точке из приближенных уравнений, полученных разложением логарифмов знаменателей (1) по степеням $\delta_1 = y - x$.

Рассмотренными не исчерпываются типы диаграмм равновесия, которые могут быть установлены путем исследования точных и приближенных уравнений (1) и (3), но мы здесь ограничимся изложенными.

К уточнению расчета

Расчет диаграмм равновесия сплавов может представить интерес в двух отношениях: а) для экспериментального нахождения характеризующих систему констант, т. е. энергий смешения, поскольку эти

* Имеется в виду частный случай эвтектической и перитектической точек в «двухфазной» системе (ср. ниже).

энергии определяют ряд свойств сплава (в первую очередь тепловые, до известной степени механические и др.); б) для использования при построении самих диаграмм равновесия, что могло бы, хотя бы частично, упростить весьма трудоемкую экспериментальную задачу, не выполненную полностью пока даже для таких имеющих широкий прикладной интерес бинарных систем, как металлические (ср., например, сводку имеющихся данных у Хансена „Бинарные сплавы“ [3]) и силикатные (ср. Холл и Инслей [4]).

В этом отношении и приближенный расчет мог бы быть применен с пользой, ибо далеко не во всех случаях требуется точное знание положения кривых на диаграмме равновесия. Особо важные участки диаграмм равновесия могли бы изучаться детально, а положение линий в остальных областях — устанавливаться приближенно на основе расчета.

Для обеих указанных целей желательно, чтобы расчет, хотя и основанный на модельных представлениях, был выполнен в возможно более общей форме и позволял иметь явную зависимость каждой из равновесных концентраций от температуры и параметров. Последнее особенно существенно для второй из отмеченных целей.

Пока нельзя сказать, что упомянутые требования выполнены, представляется желательным обобщение, уточнение и дальнейшее развитие расчета. Такую задачу и преследует дальнейшее изложение.

Условия образования диаграмм с точкой равных концентраций и эвтектической (перитектической) точкой, в двухфазной системе

Целесообразно начать с выяснения вопроса о совпадении получающихся выражений для концентрации и температуры в эвтектической (перитектической) точке и точке равных концентраций (ср. (4) и (5)). Является ли это совпадение случайным и в какой мере оно вызвано неточностями расчета?

Исследуем прежде всего уравнения (3), переписав их с учетом (4) в форме:

$$x = y + \frac{2\,(u^{\mathrm{II}} - u^{\mathrm{I}})}{kT - 2u^{\mathrm{I}}\,y\,(1-y)}\,(y_0 - y)\,y\,(1-y), \tag{6а}$$

$$T = T_A\,\frac{u^{\mathrm{II}} - u^{\mathrm{I}}}{kq}\,y_0^2 + \frac{u^{\mathrm{II}} - u^{\mathrm{I}}}{kq}\,(y - y_0)^2\,\frac{kT - 2u^{\mathrm{II}}\,q\,(1-y)}{kT - 2u^{\mathrm{I}}\,y\,(1-y)} =$$

$$= T_m + \frac{u^{\mathrm{II}} - u^{\mathrm{I}}}{kq}\,(y - y_0)^2\,\frac{kT - 2u^{\mathrm{II}}\,y\,(1-y)}{kT - 2u^{\mathrm{I}}\,y\,(1-y)}\,. \tag{6б}$$

Здесь особенно выпукло видно, что $x = y$ при $y = 0$, $y = 1$ и $y = y_0$. Кроме того, $x = y_0$ в точке: $kT = 2u^{\mathrm{II}}y\,(1-y)$, в которой:

$$y_{1,2} = \frac{1}{2}\left\{1 \pm \sqrt{1 - \frac{2kT_m}{u^{\mathrm{II}}}}\right\} \text{ и } T = T_m = T_A - \frac{u^{\mathrm{II}} - u^{\mathrm{I}}}{kq}\,y_0^2.$$

График зависимости $x = x\,(y)$ показан на рис. 1 $\left(\text{для разных значений } u^{\mathrm{II}} \text{ при } y_0 = \text{const, т. е. } u^{\mathrm{I}} = u^{\mathrm{II}} - \frac{kq\,(T_B - T_A)}{1 - 2y_0}\right)$.

Кривая $x = x\,(y)$ может пересекать ординату y_0 либо в трех точках y_1, y_0 и y_2, либо в одной: y_0. Вычислив производную $\frac{dx}{dy}$ в точке $y = y_0$:

$$\left.\frac{dx}{dy}\right|_{y=y_0} = \frac{kT - 2u^{\mathrm{II}}\,y_0(1-y_0)}{kT - 2u^{\mathrm{I}}\,y_0\,(1-y_0)}, \tag{7}$$

находим, что когда $\left.\frac{dx}{dy}\right|_{y=y_0} < 0$, получаются три точки пересечения; при $\left.\frac{dx}{dy}\right|_{y=y_0} > 0$ имеется лишь одна точка пересечения.

Последнему случаю соответствует точка равных концентраций; когда же $\left.\frac{dx}{dy}\right|_{y=y_0} < 0$, в точке y_0 (а также во всем интервале значений $y_1 < y < y_2$) $kT < 2u^{\text{II}} y(1-y)$*, т. е. не удовлетворены условия равновесия. Это значит, что кривая x обрывается в точках $y = y_1$ и $y = y_2$, что соответствует эвтектической точке.

Итак, согласно приближенным уравнениям (3) или (6) с изменением параметров системы возможен непрерывный переход точки равных концентраций в эвтектическую точку**. Аналогичный результат легко устанавливается для перитектической точки (когда $u^{\text{I}} > 0$, $u^{\text{II}} < 0$).

Соотношение для значений энергии смешения u^{I} и u^{II}, при которых совершается переход от одного типа диаграммы (точка равных концентраций) к другому (эвтектическая точка), получается из условия:

$$T_m = \frac{2u^{\text{I}}}{k} y_0(1-y_0) = T_A - \frac{u^{\text{II}} - u^{\text{I}}}{kq} y_0^2. \qquad (7а)$$

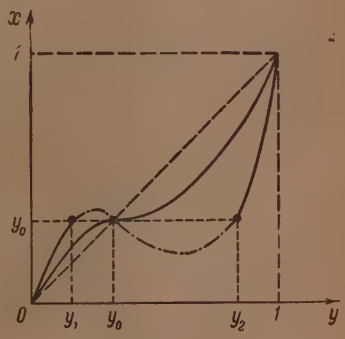


Рис. 1

Это уравнение, которое связывает значения u^{I}, u^{II}, T_A, T_B и q. Написав его в форме:

$$u^{\text{II}} = \frac{kT_A + \frac{u^{\text{I}}}{q} y_0^2}{2y_0(1-y_0) + \frac{y_0^2}{q}}, \qquad (7б)$$

видим, что, например, при $y_0 \to \frac{1}{2}$, $u^{\text{II}} = \frac{q}{q + \frac{1}{2}}\left(2kT_A + \frac{u^{\text{I}}}{2q}\right)$. (7в)

Таким образом, чтобы получилась эвтектическая точка, недостаточно удовлетворить условию $u^{\text{II}} > 0$. Должно быть превзойдено некое (могущее быть положительным) значение u^{II} и, кроме того, конечно, расчетное значение y_0 должно оказаться < 1. Точка равных концентраций, соответственно, также может существовать при энергии смешения $u^{\text{II}} > 0$, если u^{II} меньше значения, требуемого соотношениями (7).

Сделанные заключения вытекают из приближенных уравнений равновесия. Необходимо теперь выяснить условия справедливости взятого приближения. Написав точные уравнения (1), можно после разложения логарифмов в знаменателях в ряды по степеням δ_2, представить уравнение для δ_2 в виде

$$\delta_2\left[\frac{kT}{y(1-y)} - 2u^{\text{I}}\right] - \frac{kT\delta_2^2}{2}\frac{1-2y}{y^2(1-y)^2} + \frac{kT\delta_2^3}{3}\frac{1-3y+3y^2}{y^3(1-y)^3} - \ldots = (u^{\text{II}} - u^{\text{I}})(1-2y) - kq(T_B - T_A). \qquad (8)$$

* Если, как указано, $u^{\text{I}} < 0$.

** Приведенный результат относится только к «двухфазному» случаю (ср. ниже).

Приближенное уравнение получено путем отбрасывания всех членов разложения в левой части, кроме первого. Таким образом, приближенное уравнение должно быть справедливо, когда:

$$\left| kT \frac{\delta_2}{2} \frac{1-2y}{y^2(1-y)^2} \right| \ll \left| \frac{kT}{y(1-y)} - 2u^{\mathrm{I}} \right|. \tag{8a}$$

Это — условие для δ_3 (определяющее малость величины δ_2, по которой ведется разложение). Наиболее жестким приведенное условие будет (при $u^{\mathrm{II}} > 0$) в области эвтектической (перитектической) точки, где δ_2 достигает наибольшей величины*, т. е. при $T = T_m = \frac{2u^{\mathrm{II}}}{k} y(1-y)$.

Для этого значения T неравенство (8а) может быть написано так:

$$\frac{1}{2} > \frac{kT_m}{u^{\mathrm{II}}} \gg \frac{u^{\mathrm{II}}}{u^{\mathrm{II}} - u^{\mathrm{I}}} (y_0 - y)(1-2y).$$

Заменив его более сильным неравенством $\frac{kT_m}{u^{\mathrm{II}}} \gg \frac{u^{\mathrm{II}}}{u^{\mathrm{II}} - u^{\mathrm{I}}}$ и приняв во внимание, что в эвтектической точке $\frac{kT_m}{u^{\mathrm{II}}} = 2y(1-y) \leqslant \frac{1}{2}$, можно представить требуемое условие в виде

$$u^{\mathrm{I}} + u^{\mathrm{II}} \ll 0, \quad \text{т. е. } u^{\mathrm{I}} < u^{\mathrm{II}} \ll -u^{\mathrm{I}}. \tag{9}$$

При выписанном ограничении может наблюдаться непрерывный переход от диаграммы с точкой равных концентраций к диаграмме с эвтектической точкой (если еще $0 < y_0 < 1$), а также будут справедливы решения, даваемые приближенными уравнениями (3) или (6). Когда неравенство (9) не выполнено, для количественного описания диаграммы необходимо обратиться к точным уравнениям, но так как практически использовать точные уравнения неудобно (уравнения для x и y не разделяются), то лучше прибегнуть к другому приближению. Возьмем, например, случай, когда $u^{\mathrm{I}} < 0$, $u^{\mathrm{II}} > 0$ и $u^{\mathrm{II}} \gg -u^{\mathrm{I}}$, в пределе $u^{\mathrm{II}} \to \infty$.

Обращаясь к уравнениям (1) или (1′), видим, что конечные значения T получаются лишь при $y = y' \to 0$ или $y = y'' \to 1$. Для $y = y'$ приближенно:

$$\left.\begin{aligned} &kT = \frac{u^{\mathrm{I}} x_1^2 + qT_A}{q - \ln(1-x_1) + y'} \cong \frac{u^{\mathrm{II}}}{q - \ln \frac{x_1}{y'}}, \\ &\text{для } y = y'' \\ &kT = \frac{u^{\mathrm{I}}(1-x_2)^2 + qT_B}{q - \ln x + (1-y'')} \cong \frac{-u^{\mathrm{II}}}{q - \ln \frac{1-x_2}{1-y''}}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Уравнения для обеих ветвей кривых $x = x(T)$ разделены, если пренебречь слагаемыми y' и $(1-y'')$ в знаменателях. Обе ветви кривой пересекаются в эвтектической точке, для которой в приближении $x = \frac{1}{2} + \varepsilon$, $\ln(1-x) \cong -\ln 2 - \varepsilon$, $\ln x \cong -\ln 2 + \varepsilon$, получается:

---

* В точке равных концентраций, наоборот, $\delta_2 \to 0$; здесь предполагается поэтому что выполнено условие (5б), определяющее эвтектическую точку.

$$T_m = \frac{\frac{1}{2}\frac{u^{\mathrm{I}}}{k} + q(T_A + T_B)}{2q_1}; \qquad \varepsilon = \frac{kq(T_B - T_A)}{kT_m - 2u^{\mathrm{I}}};$$

$$x = \frac{1}{2}\left\{1 + \frac{kq(T_B - T_A)}{\frac{1}{2}kT_m - u^{\mathrm{I}}}\right\}, \tag{11}$$

где $q_1 = q + \ln 2$. Значения y' и y'' определяются из:

$$y' = x_1 e^{-q - \frac{u^{\mathrm{II}}}{kT}}; \ (1 - y'') = (1 - x_2)\, e^{-q - \frac{u^{\mathrm{II}}}{kT}}. \tag{11a}$$

Заметим, что рассмотренное приближение годится только для указанного соотношения между u^{II} и u^{I}, и если, например, не только $u^{\mathrm{II}} \to \infty$, но и $u^{\mathrm{I}} \to \infty$, из точных уравнений следует: $x = 0$, $y = 0$, $T = T_A$, $x = 1$, $y = 1$, $T = T_B$, т. е. диаграмма равновесия представит поле, разделенное прямыми $T = T_A$, $T = T_B$.

К экспериментальному определению энергий смешения. Дополнительная теплоемкость в области расслоения

Обратимся к вопросу о возможности экспериментального определения констант, задающих вид диаграммы равновесия. Речь идет лишь об измерении энергий смешения u^{I} и u^{II}, ибо величины T_A и T_B, а также q обычно известны или могут быть найдены хорошо известным путем (определение температур и теплот плавления чистых компонент).

Поскольку величина энергий смешения сказывается в первую очередь на тепловых константах сплава, повидимому, наиболее целесообразно использовать измерение тепловых констант для нахождения самих энергий смешения. В этой связи привлекает внимание значение дополнительной теплоемкости ΔC_p, которой должен обладать сплав, представляющий смесь двух растворов, когда изменение температуры сопровождается изменением концентрации и относительных количеств обеих фаз.

Величину дополнительной теплоемкости можно вычислить по обычным термодинамическим формулам, причем в используемом нами приближении:

$$\Delta C_p = \frac{\partial E}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial x}\frac{dx}{dT} + \frac{\partial E}{\partial y}\frac{dy}{dT} = T\left\{\frac{\partial S}{\partial x}\frac{dx}{dT} + \frac{\partial S}{\partial y}\frac{dy}{dT}\right\}, \tag{12a}$$

где E — энергия, S — энтропия системы (поскольку в состоянии равновесия свободная энергия $F = E - TS$ имеет minimum, т. е. $\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial E}{\partial x} - T\frac{\partial S}{\partial x} = 0$, $\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\partial E}{\partial y} - T\frac{\partial S}{\partial y} = 0$).

Для сплава концентрации a, представляющего смесь двух твердых растворов с концентрациями x и y, энергия и энтропия по правилу рычага равны:

$$E = \frac{a-y}{x-y}\varepsilon + \frac{x-a}{x-y}\eta, \ S = \frac{a-y}{x-y}\sigma + \frac{x-a}{x-y}\pi, \tag{12б}$$

где для ε, η, σ и π мы примем приближение, использованное при расчете диаграммы равновесия:

$$\varepsilon = N\left\{x(1-x)u^{\mathrm{I}} + \frac{E_A^{\mathrm{I}}}{2} + x\frac{E_B^{\mathrm{I}} - E_A^{\mathrm{I}}}{2}\right\};$$

$$\eta = N\left\{y(1-y)u^{\mathrm{II}} + \frac{E_A^{\mathrm{II}}}{2} + y\frac{E_B^{\mathrm{II}} - E_A^{\mathrm{II}}}{2}\right\};$$

$$\sigma = NkT\{x\ln x + (1-x)\ln(1-x) - \ln p^{\mathrm{I}}\};$$

$$\pi = NkT\{y\ln y + (1-y)\ln(1-y)\ln p^{\mathrm{II}}\}. \qquad (12в)$$

Вычисление дает:

$$\Delta C_p = \frac{N}{(x-y)^2}\left\{(a-y)\frac{dx}{dT}[y(1-y)u^{\mathrm{II}} - [x^2 + y(1-2x)]u^{\mathrm{I}} - qkT_A - \right.$$

$$- qyk(T_B - T_A)] + (x-a)\frac{dy}{dT}[-x(1-x)u^{\mathrm{I}} + [y^2 +$$

$$+ x(1-2y)]u^{\mathrm{II}} - qkT_A - xqk(T_B + T_A)\cdot \qquad (12)$$

Полученное выражение можно представить в более компактном виде, если воспользоваться легко определяемыми с помощью (1) значениями:

$$\frac{dx}{dT}\frac{q - y\ln\frac{x}{y} - (1-y)\ln\frac{1-x}{1-y}}{\left[2u^{\mathrm{I}} - \frac{kT}{x(1-x)}\right](x-y)}; \quad \frac{dy}{dT} = \frac{q - x\ln\frac{y}{x} - (1-x)\ln\frac{1-y}{1-x}}{\left[2u^{\mathrm{II}} - \frac{kT}{y(1-y)}\right](y-x)}.$$

Имеем:

$$\frac{\Delta C_p}{T} = N\frac{a-y}{x-y}\left[\frac{kT}{x(1-x)} - 2u^{\mathrm{I}}\right]\left(\frac{dx}{dT}\right)^2 + N\frac{x-a}{x-y}\left[\frac{kT}{y(1-y)} - 2u^{\mathrm{II}}\right]\left(\frac{dy}{dT}\right)^2. \qquad (13)$$

Эта формула (как и формула (12)) применима в области сосуществования двух фаз, т. е. при $y \leqslant a \leqslant x$ (или когда $y > x$, при $x \leqslant a \leqslant y$).

Обратим внимание на некоторые особенности формулы (13).

Пусть однофазный сплав, имеющий заданную концентрацию компонента $B = a$, нагревается и при некоторой температуре $T = T_1$, где будет $a = y$, попадает в двухфазную область на диаграмме равновесия. Начиная с $T = T_1$, к значению теплоемкости сплава будет добавляться определяемое формулой (13) дополнительное слагаемое, обусловленное процессом перехода в двухфазное состояние. При этом в самой точке $T = T_1$, $y = a$, согласно формуле (13), отлично от нуля лишь второе слагаемое и „скачок теплоемкости" составит $\Delta_1 = \frac{\Delta C_p}{T_1} = N\left[\frac{T_1}{a(1-a)} - 2u^{\mathrm{II}}\right]\left(\frac{dy}{dT}\right)^2_{\substack{y=a\\T=T_1}}$

Если бы $\left(\frac{dy}{dT}\right)_{\substack{y=a\\T=T_1}}$ было известно, можно было бы по экспериментально определенному значению Δ_1 найти u'', не прибегая к решению уравнений (1).

Аналогично в точке $x = a$, $T = T_2$, где образец выходит из двухфазной области (переходя снова в однофазную область), скачок теплоемкости составит

$$\Delta_2 = \frac{\Delta C_p}{T_2} = N\left[\frac{T_2}{a(1-a)} - 2u^{\mathrm{I}}\right]\left(\frac{dx}{dT}\right)^2_{\substack{x=a\\T=T_2}}.$$

По экспериментальной кривой $\frac{\Delta C_p}{T} = f(T)$ могут быть найдены значения T_1, T_2, Δ_1 и Δ_2. Если такую кривую определить для двух образцов с близкими концентрациями (a и $a + \Delta a$) то по крайней мере принци-

пиально, будут получены экспериментальные данные, достаточные для определения u^{I} и u^{II}, без необходимости использовать уравнения (2). Мы не касаемся здесь вопроса об экспериментальном осуществлении указанного способа и не затрагиваем связанных с экспериментальной методикой (могущей быть, например, дифференциальной) вопросов погрешности и т. д.

Обобщенные уравнения при равновесии двух фаз

Выше уже отмечалось, что основные уравнения составлены нами с учетом лишь «конфигурационных» слагаемых в выражении для энтропии и энергии, причем значения энергии и энтропии взяты в одном и том же приближении.

Как показано в предыдущих статьях [1, 2], принятое нами приближение достаточно для описания всех типов простейших диаграмм равновесия, т. е. диаграмм, отвечающих равновесию двух фаз. В частном случае, когда обе фазы «одинаковы», что выражается равенством энергий смешения $u^{\mathrm{I}} = u^{\mathrm{II}}$ и аддитивных слагаемых энтропии $\ln p^{\mathrm{I}} = \ln p^{\mathrm{II}} \left(q = \ln \frac{p^{\mathrm{I}}}{p^{\mathrm{II}}} = 0\right)$, уравнения отвечают симметричной кривой распада ($y = 1 - x$), впервые описанной аналитически Беккером *.

При недостаточности конфигурационного приближения следует для обобщения уравнений учесть возможную зависимость констант u и $\ln p$ не только от вида фазы, но и от рода вещества, т. е. ввести в рассмотрение не две энергии смешения u^{I} и u^{II}, а четыре: $u_A^{(i)}$ и $u_B^{(i)}$, и не одну константу q, а две: q_A и q_B. Для раствора концентрации x каждая из величин q или $u^{(i)}$ будет линейной функцией x, т. е., например, $u^{\mathrm{I}} = u_A^{\mathrm{I}} + x(u_B^{\mathrm{I}} - u_A^{\mathrm{I}})$ и т. д.

Уравнения (1) при этом становятся несколько более громоздкими и принимают вид:

$$\left.\begin{aligned} kT &= \frac{x^2 u_A^{\mathrm{I}} - x^2(1-2x)(u_B^{\mathrm{I}} - u_A^{\mathrm{I}}) - y^2 u_A^{\mathrm{II}} + y^2(1-2y)(u_B^{\mathrm{II}} - u_A^{\mathrm{II}}) + q_A kT_A}{q_A - \ln \frac{1-x}{1-y}} = \\ &= \frac{(1-x)^2 u_A^{\mathrm{I}} + 2x(1-x)^2(u_B^{\mathrm{I}} - u_A^{\mathrm{I}}) - (1-y)^2 u_A^{\mathrm{II}} - 2y(1-y)^2(u_B^{\mathrm{II}} - u_A^{\mathrm{II}}) + q_B kT_B}{q_B - \ln \frac{x}{y}} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Автором ранее рассматривался частный случай этих уравнений, когда энергии смешения в двух однотипных фазах различны за счет неодинакового искажения решетки при образовании твердого раствора, а $q_A = q_B = 0$ (см. [1]).

Возможен другой частный случай, когда $u_A^{\mathrm{I}} = u_B^{\mathrm{I}} = u^{\mathrm{I}}$, $u_A^{\mathrm{II}} = u_B^{\mathrm{II}} = u^{\mathrm{II}}$, но $q_A \neq q_B$. Уравнения (14) тогда приводятся к виду:

---

* Напомним, что в рамках «конфигурационного» приближения одинаковыми являются фазы с одним и тем же «типом кристаллической решетки», для которых дается одно и то же значение как энергии смешения u, так и аддитивного слагаемого энтропии $\ln p$. Например, в бинарной системе Ag — Cu обе кристаллические фазы компонент Ag и Cu, обладающие гранецентрированной кубической решеткой в указанном приближении могут описываться как одинаковые.

$$kT = \frac{xu^{\mathrm{I}} - y^2u^{\mathrm{II}} + q_A kT_A}{q_A - \ln\frac{1-x}{1-y}} = \frac{(1-x)^2u^{\mathrm{I}} - (1-y)^2\,u^{\mathrm{II}} + q_B kT_B}{q_B - \ln\frac{x}{y}}. \qquad (14a)$$

В такой форме пишут уравнения кривых распада В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая [5]. Ясно, однако, что уравнения (14а) в общем случае неверны, так как они отвечают вычислению двух слагаемых свободной энергии — энтропийного члена и потенциальной энергии в разном приближении.

Уточненные уравнения (14), так же как уравнения «конфигурационного приближения, конечно, пригодны лишь для описания равновесия двух фаз и недостаточны в области бинарной системы, где образуются три различные фазы.

В сообщении [1] уже указывалось, как следует составить уравнения, соответствующие трехфазному равновесию в бинарной системе. Приведем здесь вывод этих уравнений, для простоты — в «конфигурационном» приближении.

Основные уравнения для бинарной системы в области, где существуют три различные фазы

Обозначим концентрации растворенного вещества в трех фазах I, II и III соответственно через x, y, z (рис. 2). Свободная энергия каждой

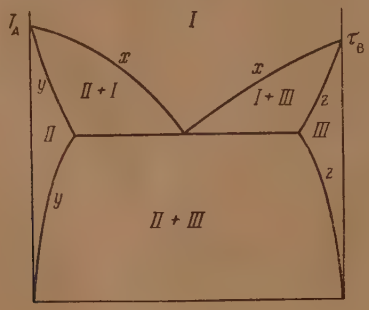


Рис. 2

из фаз пусть будет $f(x)$, $g(y)$ и $i(z)$. В чисто «конфигурационном» приближении имеем попрежнему:

$$f(x) = E' - TS' = N\left\{x(1-x)\,u^{\mathrm{I}} + \frac{E_A{}^{\mathrm{I}}}{2} + x\,\frac{E_B{}^{\mathrm{I}} - E_A{}^{\mathrm{I}}}{2} + \right.$$

$$\left. + kT\,[x\ln x + (1-x)\ln(1-x) + \ln p^{\mathrm{I}}\right\} \qquad (15)$$

и аналогично составленные выражения для $g(y)$ и $i(z)$. Через $\ln p^{\mathrm{I}}$ обозначено дополнительное слагаемое энтропии в фазе I (соответственные величины для фаз II и III — ($\ln p^{\mathrm{II}}$ и $\ln p^{\mathrm{III}}$).

Скачок энтропии при фазовом переходе II и I будет $\ln\frac{p^{\mathrm{I}}}{p^{\mathrm{II}}} = q_3$. При переходах III — II и I — III соответственно: $\ln\frac{p^{\mathrm{II}}}{p^{\mathrm{III}}} = q_1$ и $\ln\frac{p^{\mathrm{III}}}{p^{\mathrm{I}}} = q_2$.

Очевидно:

$$\sum_{i=1}^{3} q_i = 0. \tag{15а}$$

Далее, скачки энергии при этих же фазовых переходах:

$$2q_3T = E^{\mathrm{I}} - E^{\mathrm{II}};\ 2q_1\theta = E^{\mathrm{II}} - E^{\mathrm{III}};\ 2q_2\tau = E^{\mathrm{III}} - E^{\mathrm{I}}. \tag{15б}$$

Температуры фазовых переходов чистых компонент связаны соотношениями

$$\begin{aligned} q_3T_A + q_1\theta_A + q_2\tau_A &= 0, \\ q_3T_B + q_1\theta_B + q_2\tau_B &= 0. \end{aligned} \tag{15в}$$

Условия равновесия двух фаз, например, I и II, вытекающие из требования минимума свободной энергии,

$$F = E - TS = \frac{a-x}{y-x}g(y) + \frac{y-a}{y-x}f(x),$$

имеют вид:

$$f - xf'x = g - yg'y, \quad f_x' = g_y'. \tag{16}$$

В тройной точке, где находятся в равновесии все три фазы, должно быть

$$f - xf'x = g - yg'y = ig'y - zi'z \text{ и } f_x' = g_y' = i_z'. \tag{16а}$$

В развернутом виде уравнения (16а) имеют вид:

$$kT = \frac{u^{\mathrm{I}}x^2 - u^{\mathrm{II}}y^2 + kq_3T_A}{q_3 - \ln\frac{1-x}{1-y}} = \frac{u^{\mathrm{I}}(1-x)^2 - u^{\mathrm{II}}(1-y)^2 + kq_3T_B}{q_3 - \ln\frac{x}{y}} = \tag{17а}$$

$$= kT = \frac{u^{\mathrm{III}}z^2 - u^{\mathrm{I}}x^2 + kq_2\tau_A}{q_2 - \ln\frac{1-z}{1-x}} = \frac{u^{\mathrm{III}}(1-z)^2 - u^{\mathrm{I}}(1-x)^2 + kq_2\tau_B}{q_2 - \ln\frac{z}{x}} = \tag{17б}$$

$$= kT = \frac{u^{\mathrm{II}}y^2 - u^{\mathrm{III}}z^2 + kq_1\theta_A}{q_1 - \ln\frac{1-y}{1-z}} = \frac{u^{\mathrm{II}}(1-y)^2 - u^{\mathrm{III}}(1-z)^2 + kq_1\theta_B}{q_1 - \ln\frac{y}{z}}. \tag{17в}$$

Как легко устанавливается с помощью (15а) и (15б), (17в) следует из (17а) и (17б). Таким образом, всего имеется 4 независимых уравнения, позволяющие определить 4 величины, характеризующие тройную точку (три концентрации x, y, z и температуру T—см. рис. 2).

Каждая отдельно взятая пара уравнений (17а) или (17б) отвечает ветвям кривых растворимости: $x_1 = x_1(T)$, $y = y(T)$ и $x_2 = x_2(T)$, $z = z(T)$. Тройная точка лежит на пересечении двух ветвей $x_1 = x(T)$ и $x_2 = x_2(T)$.

Если рассматривать совместно систему уравнений (17а) и (17б), не требуя равенства $x_1 = x_2$, эти уравнения будут характеризовать диаграмму равновесия в температурной области, где существуют всего три фазы (конечно, в равновесии друг с другом лишь по две в разных областях концентрации). Итак, в трехфазной температурной области диаграмма равновесия описывается четырьмя уравнениями, определяющими 4 кривые растворимости (для одной из фаз две кривые; для остальных — по одной).

Рассмотрим один предельный случай, когда растворимость практически имеет место лишь в одной фазе.

Пусть, например, $u^{\mathrm{II}} \to \infty$ и $u^{\mathrm{III}} \to \infty$ и, следовательно, согласно (17), $y \to 0$, $z \to 1$. В этом случае уравнения для обеих ветвей $x_1(T)$ и $x_2(T)$

разделяются от уравнений для y и z, и приближенно могут быть написаны в виде:

$$kT = \frac{u^{\mathrm{I}} x_1^2 + q_3 T_A}{q_3 - \ln(1 - x_1)} = \frac{-u^{\mathrm{I}}(1 - x_2)^2 + q_2 \tau_B}{q_2 + \ln x_2}. \tag{18а}$$

Для y и z получается:

$$y \cong x_1 e^{-q_3 - \frac{u^{\mathrm{II}}}{kT}}; \quad 1 - z \cong (1 - x_2) e^{-q_2 - \frac{u^{\mathrm{III}}}{kT}}. \tag{18б}$$

В работе Данилова и Каменецкой показано, что для четырех бинарных систем Zn — Ga, Au — Te, азобензол-пиперонал, камфен-горчичное масло, где растворимость имеется лишь в одной (жидкой) фазе, а в двух твердых фазах практически равна нулю, кривые $x_1(T)$ и $x_2(T)$ хорошо удовлетворяют уравнениям (18а). Этим подтверждается точность уравнений, составленных в конфигурационном приближении.

Нужно лишь заметить, что названные авторы пришли к уравнениям (18а) ошибочным путем. Они непонятным образом при сравнении с экспериментальными «трехфазными» диаграммами пользовались уравнениями (14а), относящимися к двухфазному случаю. Но, произвольно положив в одном из уравнений (14а) $y = 0$, а в другом $y = 1$, случайно получили в предельном случае неполную систему правильных уравнений, совпадающую с (18а) *. Как видно, получившееся согласие с опытом отнюдь не подтверждает уравнений (14а), которые, как уже отмечалось, в общем случае не верны.

Укажем еще на один частный случай уравнений (17). Пусть две из трех фаз, например, II и III, являются одинаковыми. Согласно (15в) тог а $\theta_A = \theta_B = 0$. Далее, $q_1 = 0$; $q_3 = -q_2 = q$; $T_A = \tau_A$; $T_B = \tau_B$; $u^{\mathrm{II}} = u^{\mathrm{III}}$. Уравнения (17а) и (17б) тождественно совпадают друг с другом (причем $y = z$) и принимают форму:

$$kT = \frac{u^{\mathrm{I}} x^2 - u^{\mathrm{II}} y^2 + kqT_A}{q - \ln \frac{1 - x}{1 - y}} = \frac{u^{\mathrm{I}}(1 - x)^2 - u^{\mathrm{II}}(1 - y)^2 + kqT_B}{q - \ln \frac{x}{y}}. \tag{19а}$$

Уравнения (17в) становятся неопределенными, но после применения правила Лопиталя сводятся к одному уравнению:

$$kT = 2u^{\mathrm{II}} y(1 - y). \tag{19б}$$

Таким образом, получается как раз та система уравнений, которая и была использована нами ранее для нахождения температурно-концентрационных координат в эвтектической точке двухфазной системы.

Теперь видно, что эвтектическая (перитектическая) точка в двухфазной системе есть частный, вырожденный случай тройной точки (так сказать, «псевдотройная» точка) и возможность ее перехода в точку равных концентраций (при изменении параметров системы) обусловлена совпадением двух из имеющихся трех фаз.

О критериях типов диаграмм равновесия в области существования трех фаз

Как указано выше, кривые растворимости в области существования трех фаз распадаются на отдельные ветви, описываемые соответственно уравнениями (17а), (17б) и (17в). Каждая из ветвей задается уравнениями, отвечающими двухфазному равновесию, т. е. не отличающимися

* Имеющееся на первый взгляд различие в знаках только кажущееся. Нужно учесть, что мы определили q_2 как $-q_B$.

по виду от (1). В силу этого тип кривых, образуемых каждой ветвью, определяется теми же критериями, что и при двухфазном равновесии. Эти критерии подробно разобраны в [1] и [2], а важнейшие из них приведены выше. Уточнение критериев для диаграмм с точкой равных концентраций и «псевдотройной» эвтектической (или перитектической) точкой также дано выше.

Таким образом, каждая ветвь кривых растворимости может представлять собой отрезки «сигары», или иметь точки равной концентрации, «псевдотройные», эвтектические (перитектические) точки и т. д. Вся диаграмма в целом, в отличие от двухфазного случая, имеет еще истинную тройную точку (эвтектическую или перитектическую) в которой находятся в равновесии три различные фазы.

Мы не будем приводить подробного перечисления всех возможных типов таких диаграмм. На рис. 3 и 4 для иллюстрации показано не-

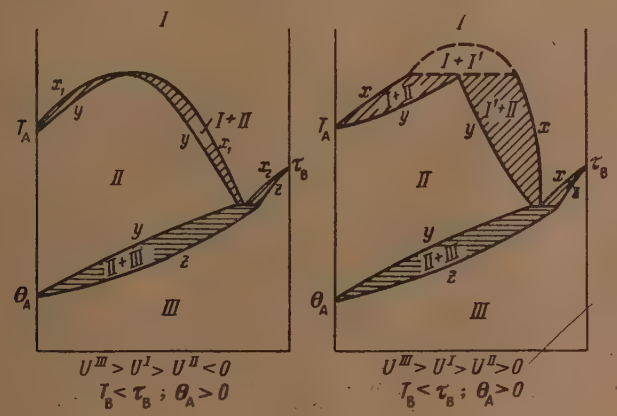


Рис. 3

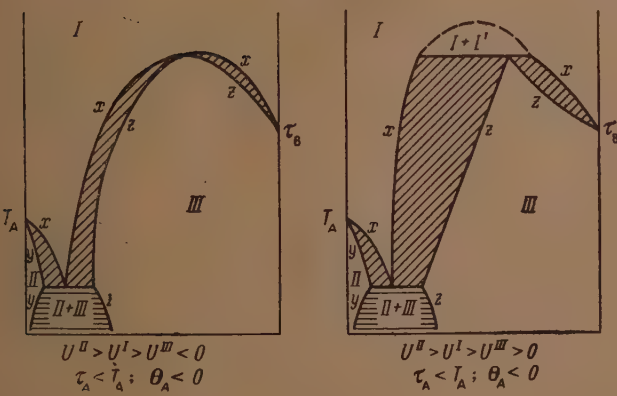


Рис. 4

сколько диаграмм, которые легко могут быть установлены с помощью критериев для двухфазных систем в предположении, что тройная точка существует.

Выяснение условий существования тройной точки требует исследо-

вания совместного решения двух пар уравнений (17), удовлетворяющего еще условиям:

$$\left.\begin{aligned} kT &\geqslant 2u^{\mathrm{I}}x(1-x), \\ kT &\geqslant 2u^{\mathrm{II}}y(1-y), \\ kT &\geqslant 2u^{\mathrm{III}}z(1-z). \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

Такое исследование составит предмет отдельного сообщения. Здесь заметим лишь, что, поскольку истинная тройная точка отвечает пересечению разных ветвей кривых растворимости, она, в отличие от «псевдотройной» точки, не может перейти в точку равных концентраций ни при каких значениях энергий смешения (если только две из фаз не являются одинаковыми).

Выводы

1. Выяснено, что при аналитическом описании диаграмм равновесия бинарных сплавов, существенно различаются случаи:

а) когда в системе образуются лишь две фазы различного типа;

б) когда в тройной точке все три фазы различны.

В «двухфазном» случае решение для диаграммы с эвтектической (перитектической) точкой соответствует частному, вырожденному виду тройной точки — «псевдотройной» точке, поскольку из трех сосуществующих в этой точке фаз две являются одинаковыми. «Псевдотройная» эвтектическая или перитектическая точка может непрерывно переходить в точку равных концентраций при изменении параметров системы. Условия перехода даются уравнением (7б).

В трехфазном случае тройная точка есть всегда эвтектическая (перитектическая) точка, независимо от знака и величины энергий смешения.

2. Вычислена дополнительная теплоемкость бинарного сплава в области расслоения (см. формулу (13)) и указано, как измерение теплоемкости может быть использовано для определения энергий смешения.

3. Приведены составленные в «конфигурационном» приближении уравнения кривых распада растворов для области, где существуют три различные фазы (см. формулу (17)) и выяснено, что упомянутое приближение приемлемо для описания диаграмм в практических случаях.

4. Показано, как составить уравнения кривых распада растворов в следующем за «конфигурационным» приближением (см. формулы (14)).

Академия наук Украинской ССР
Гос. университет
Физико-технический институт
Харьков

Поступила
13. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Пинес, Известия Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 16, вып. 1, стр. 68—81.
2. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, 13, вып. 11—12, стр. 411—417, 1943.
3. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов (перев), Металлургиздат, М.— Л., 1941.
4. Ф. Холл и Г. Инслей, Диаграммы равновесия силикатных систем Укргизместпром, Киев, 1936.
5. В. И. Данилов, и Д. С. Каменецкая, Журн. физ. хим., 22, стр. 69—79, 1948.

КИСЛОТНОСТЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Н. А. Измайлов

По современным представлениям носителем кислотных свойств в растворе является сольватированный протон — ион лиония, а основных свойств—ионов лиата. При этом следует строго разграничить вопрос о силе кислот и кислотности растворов. Сила кислот в данном растворителе определяется степенью их превращения в ионную форму и количественно оценивается константами диссоциации. При таком взгляде на силу кислот мы называем раствором сильной кислоты, например, раствор уксусной кислоты в аммиаке, так как в аммиаке она полностью превращена в ионы лиония и анионы кислоты, хотя такой раствор представляет смесь небольшого количества кислоты в большом избытке основания и, конечно, не кислее водного раствора уксусной кислоты. Это показывает, что понятие силы кислот и кислотности различно.

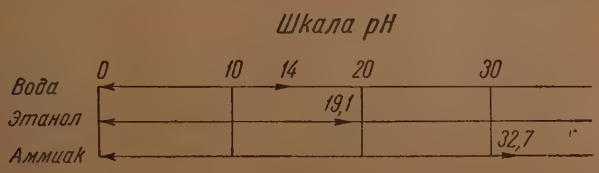
Метод оценки кислотности не должен зависеть от того, какой кислотой и каким растворителем (каким основанием) создалась кислотность. Сложность этого вопроса приводит многих иностранных ученых к типичному эмпиризму. Так, Дол [1] предлагает определять pH неводных растворов в цепях с водными электродами сравнения и рассчитывать pH так же, как и в случае водных растворов. Это влечет за собой ошибки, которые трудно оценить в связи с изменением электродных и возникновением фазовых потенциалов. Однако уже сейчас можно наметить определенные пути к оценке кислотности неводных растворов.

Прежде всего возможно создать для каждого амфотерного растворителя специфическую шкалу кислотности, рассматривая его, как нейтральную среду [2]. Только в средах, которые не обладают свойствами амфотерности, нельзя говорить о кислотности в этом смысле. Возможно и удобно оценивать кислотность таких растворов с помощью шкалы $pHp = \lg a^*$, специфичной для данного растворителя. Шкала pHp стандартизируется с помощью коэффициентов активности γ^*

$$pHp = -\lg a^* = -\lg m\gamma^*.$$

Активности a^* и коэффициенты активности γ^* стандартизируются по отношению к бесконечно разбавленному раствору ионов в той же среде, т. е. в любой среде при $m \to 0$, $a^* = m$ и $\gamma^* = 1$. Сводка данных об этих коэффициентах активности дана нами в предыдущей работе [3].

Индекс p в показателе кислотности введен нами в связи с различной протяжностью шкалы pH и различным в связи с этим pH нейтральной точки в неводных растворах, как это иллюстрируется графиком



Индекс указывает на pH нейтрального раствора; соответственно у воды 7 (pH_7), этанола 8,5 ($pH_{8,5}$).

Измерения pHp в неводных растворах могут производиться так же, как и водных растворов, но против стандартного раствора с известным pHp в том же растворителе.

Шкала pHp достаточна для характеристики кислотности во многих случаях: при характеристике условий титрования, при потенциометрическом определении констант диссоциации, при характеристике индикаторов и т. д.

Однако характеристика кислотности не может быть исчерпана только величинами pHp. Во многих случаях необходима оценка абсолютной кислотности, необходимо сравнивать кислотность в различных растворителях. Предложенные до сих пор методы оценки абсолютной кислотности имеют существенные недостатки. Наиболее объективной мерой кислотности любой системы является ее протонная активность a или соответствующий химический потенциал [4]. Однако ни та, ни другая величина не могут быть определены экспериментально.

Потенциал кислотности Шварценбаха [5], величина pH Михаэлиса и Мицутани [6], pH (HAc) Конанта и Хэлла [7] не пригодны для определения кислотности, так как эти величины основываются на э.д.с. цепей, которые включают неизвестный потенциал на границе фаз.

Наиболее пригодна для характеристики абсолютной кислотности функция H_0 Гаммета [8], но и определение этой величины встречает ряд затруднений в связи с изменением относительной силы [9] и спектров поглощения индикаторов под влиянием неводных растворителей.

Предположив, что потенциал рубидия и цезия во всех растворителях остается неизменным, Плесков [10] считает, что изменение э. д. с. цепи

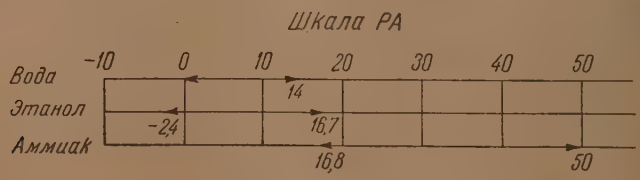
$$PtH_2 \mid HM^{\cdot}, A' \parallel Rb^{\cdot}, A' \mid Rb \qquad (I)$$

обязано только изменению потенциала водородного электрода в связи с изменением активности сольватированного протона и может служить мерой изменения кислотности.

Следует, однако, иметь в виду, что экспериментально установлено только малое различие в потенциалах рубидия и цезия, но не самое постоянство этих потенциалов. Кроме того, термодинамически нельзя отделить активность иона рубидия и иона лиония от активности их партнеров. В связи с этим трудно сказать, насколько метод Плескова позволит подойти к вопросу о единой шкале кислотности.

Еще Бьеррум [2] ввел для характеристики кислотности наряду со шкалой pH шкалу PA — универсальную для всех растворителей. Для шкалы PA в качестве стандартного состояния выбирается активность ионов водорода (ионов гидроксония) в бесконечно разбавленном водном растворе.

В отличие от шкалы pHp, шкала PA в различных растворителях не начинается от нуля, а от различных значений PA. Другими словами, устанавливается не только протяжность шкалы, но и ее относительное положение.



С помощью такой шкалы можно сравнивать кислотность или основность чистых растворителей и любых растворов. Однако Бьеррум не

предложил рационального пути установления шкалы PA. В связи с невозможностью стандартизации шкалы PA на основании коэффициента активности сольватированного протона, мы предлагаем воспользоваться для этого средними коэффициентами активности ионов сильной кислоты в различных растворителях, отнесенных к воде как к единому стандартному состоянию.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Гарнед и Овен [11] характеризуют влияние различных растворителей на активность ионов средними коэффициентами активности γ, отнесенными к одному и тому же стандартному состоянию, в качестве которого для всех растворителей выбирается бесконечно разбавленный водный раствор ионов данного электролита.

Между этими коэффициентами активности и коэффициентами активности γ^* в обычном смысле, связь устанавливается уравнением $\gamma = \gamma_0\gamma^*$, в котором γ_0—коэффициент активности ионов в бесконечно разбавленном неводном растворе, отнесенный к общему стандартному состоянию, бесконечно разбавленному раствору этих ионов в воде.

Средними коэффициентами активности сильных кислот γ_0 можно воспользоваться для стандартизации шкалы PA.

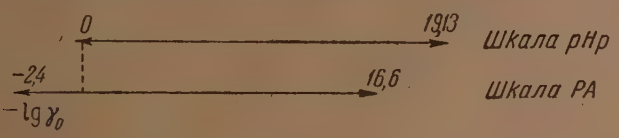
$$PA = -\lg a = -\lg a^*\gamma_0 = -\lg m\gamma^*\gamma_0,$$

причем только в водных растворах при $m \to 0$, $a = m$, $\gamma = 1$; во всех остальных растворителях при $m \to 0$ и $\gamma^* = 1$, $\gamma_0 \neq 1$.

Отрицательный логарифм этих коэффициентов активности $(-\lg\gamma_0)$ служит мерой перехода от шкалы pHp к шкале PA:

$$PA = -\lg a^* - \lg\gamma_0 = pHp - \lg\gamma_0.$$

Графически $\lg\gamma_0$ будет представлять смещение шкалы PA относительно шкалы pHp. Например, для этанола



Определить коэффициенты активности возможно несколькими методами.

Из э.д.с. цепей без переноса:

$$\overbrace{Pt H_2 \mid HCl\, a_1 \mid AgCl}^{E_1} \qquad \overbrace{Ag\, AgCl \mid HClO_2 \mid P + H_2}^{E_2} \qquad (II)$$

Неводный раствор I Водный раствор II

Э. д. с. этой двойной цепи E определится уравнением

$$-EF = RT\,\frac{a_1}{a_2}, \qquad (1)$$

в котором активности хлористого водорода a_1 и a_2 отнесены к одному общему стандартному состоянию.

Потенциал $E = E_1 - E_2$, где E_1 — потенциал цепи без переноса в неводном, а E_2 — в водном растворе. Следовательно,

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2}, \qquad (2)$$

где $a_1 = a_1^*\gamma_{1,0}$ и $a_2 = a_2^*\gamma_{0,2} = a_{\text{водн}}$, так как $\gamma_{0\,\text{водн.}} = 1$.

Если $a_1^* = a_2^* = 1$, то потенциалы E приобретают значение нормальных потенциалов, которые мы обозначим соответственно $E_2 = E_0$; $E_1 = E_0^*$.

Тогда
$$E_0 - E_0^* = \frac{RT}{F} \ln \gamma_{0,1}. \qquad (3)$$

Таблица 1

Растворитель*	Литературн. источник	Молярная доля неводного растворителя	E_0^* цепи $PtH_2\|HCl\|AgClAg$	D	$1/D$	$\lg \gamma_0$
1. Вода		0,000	0,2224	78,5	0,0121	0,00
2. Метиловый спирт, 10%—вода	[13]	0,060	0,2153	74,0	0,0135	0,060
3. Метиловый спирт, 20%—вода	[13]	0,123	0,2088	69,2	0,0144	0,115
4. Метанол	[14]	1,000	—0,004	31,5	0,0317	1,910
5. Этиловый спирт 10%—вода	[13]	0,042	0,2144	72,8	0,0137	0,067
6. Этиловый спирт 20%—вода	[13]	0,089	0,2073	67,0	0,0149	0,127
7. Этиловый спирт 72,0%—вода	[16] [17]	0,500	0,1518	37,1	0,0269	0,597
8. Этанол	[16] [17]	1,000	—0,0507	25,2	0,0400	2,320
9. Диоксан—вода 20%	[11] [12]	0,049	0,2030	60,8	0,0164	0,163
10. Диоксан—вода 45%	»	0,135	0,1635	38,6	0,0059	0,497
11. Диоксан—вода 70%	»	0,313	0,0633	18,7	0,0534	1,339
12. Диоксан—вода 82%	»	0,482	—0,041	9,5	0,1050	2,23
13. Глицерин—вода	[14]	0,010	0,2196	77,0	0,0130	0,023
14. Глицерин—вода	[14]	0,050	0,2082	66,9	0,0139	0,120
15. Изопропанол—вода 10%	[13]	0,032	0,2136	71,4	0,0140	0,074
16. Уксусная кислота—вода 20%	[18]	0,070	0,2968	61,2	0,0166	0,216
17. Уксусная кислота—вода 30%	[18]	0,114	0,1809	52,6	0,0190	0,350
81. Уксусная кислота—вода 40%	[18]	0,141	0,1624	43,5	0,0230	0,509
19. Уксусная кислота—вода 50%	[18]	0,230	0,1394	35,0	0,0286	0,701
20. Уксусная кислота—вода 80%	[18]	0,310	0,1113	22,5	0,0360	0,937
21. Уксусная кислота	[20]	1,000	—0,36	6,1	0,1629	4,974
22. Этиловый спирт—вода 88,5%	[15]	0,750	0,1000	28,5	0,0351	1,034
23. Этиловый спирт—вода 93,5%	[15]	0,850	0,0720	26,7	0,0374	1,270
24. Этиловый спирт—вода 95,8	[15]	0,900	0,0530	25,8	0,0388	1,457
25. Этиловый спирт—вода 98%	[15]	0,950	0,0280	25,0	0,0400	1,640
26. Метанол—вода 20%	[19]	0,123	—	69,7	0,0144	0,095
27. » » 30%	»	0,194	—	65,1	0 0154	0,150
28. » » 40%	»	0,272	—	60,6	0,0165	0,208
29. » » 50%	»	0,360	—	56,0	0,0179	0,278
30. » » 60%	»	0,457	—	51,4	0,0195	0,376
31. » » 70%	»	0,567	—	46,9	0,0213	0,476
32. » » 80%	»	0,694	—	42,3	0,0237	0,640
33. » » 90%	»	0,835	—	37,8	0,0265	0,956

* В таблице указаны весовые проценты неводного растворителя.

Переходя к средним ионным коэффициентам активности $\gamma_{0,1} = \gamma_0^2$ имеем:

$$E_0 - E_0^* = \frac{2RT}{F} \ln \gamma_0. \quad (2)$$

Подставляя численные значения и переходя к десятичным логарифмам ($t = 25°$ C).

$$\lg \gamma_0 = \frac{E_0 - E_0^*}{0{,}1183}. \quad (4)$$

Вывод этого уравнения может быть сделан из рассмотрения потенциалов отдельных электродов в различных растворителях.

В табл. 1 мы приводим данные о величинах E_0^* в органических растворителях и в их смесях с водою [12—20] и величины γ_0, рассчитанные нами и частично Гарнедом и Овеном.

E_0^* — в смесях этанола с водой получены нами путем экстраполяции данных для 0,01 N и 0,1 N растворов. Диэлектрические постоянные приведены из работ Экерльофа [21] и Экерльофа и Шорта [22] для смесей уксусной кислоты с водой, диэлектрические постоянные рассчитаны нами. Для сравнения мы рассчитали коэффициенты активности γ_0 хлористого водорода на основании э.д.с. водородкаломелевых цепей.

$PtH_2 \mid HCl \mid Hg_2Cl_2Hg$ (III) по данным Древского [23]:

Растворители	Вода	Метанол	Этанол	Пропанол	Муравьиная кислота	Уксусная кислота
E_0	0,274	0,014	— 0,020	— 0,083	— 0,189	— 0,345

Несмотря на неточность этих данных, рассчитанные величины γ_0 хорошо совпадают с ранее высчитанными из водородхлоросеребряных цепей (см. табл. 2). Это показывает, что измерение э.д.с. цепей без переноса определяется только изменением активности ионов электролита.

Определение коэффициентов активности γ_0 возможно и на основании упругости пара летучего электролита. Рассмотрим переход одного моля хлористого водорода из неводного раствора (I) с активностью a_1 в водный раствор (II), с активностью a_2 (обе активности отнесены к одному стандартному состоянию). Обозначим упругость пара летучего электролита над неводным раствором P_1, над водным раствором — P_2.

Изменение свободной энергии этого процесса может быть выражено либо через изменение упругости пара

$$\Delta F = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (5)$$

либо через изменение активности $\Delta F = RT \ln \frac{a_1}{a_2}$. (6)

Величины ΔF в обоих уравнениях равны, следовательно

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (7)$$

заменяя активности a произведением $a^* \gamma_0$, имеем

$$\ln \frac{a_1^* \gamma_{0,1}}{a_2^* \gamma_{0,2}} = \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (8)$$

Если сравнивать при этом упругость пара растворов с $a_1^* = a_2^*$ и принять, что единым стандартным состоянием выбран водный раствор ($\gamma_{0,2} = 1$), получим для средних ионных коэффициент активности

$$\ln \gamma_0 = \frac{1}{2} \ln \frac{P_1}{P_2}. \tag{9}$$

Если же сравнивать растворы с одинаковой упругостью пара летучего электролита из уравнения 4, имеем: $\ln \frac{a_1^* \gamma_{0,1}}{a_2^*} = 0$ и, следовательно

$$\gamma_0 = \frac{a_2^*}{a_1^*} = \frac{a_{\text{водн.}}}{a^* - \text{неводн. раст.}}. \tag{10}$$

Таблица 2

Величины $\lg \gamma_0$

Метод	Растворители					
	вода	метанол	этанол	пропанол	муравьиная кислота	уксусная кислота
Из E_0 цепи $PtH_2 \mid HCl \mid AgClAg$	0	0,25	2,53	—	—	5,3
Из E_0 цепи $PtH_2 \mid HCl \mid Hg_2Cl_2Hg$	0	1,91	2,38	3,08	4,0	5,34
Из активности насыщенных растворов при равной упругости пара	0	2,19	2,50	3,03	3,96	4,97
Из E_0 цепи $PtH_2 \mid H_2SO_4 \mid Hg_2SO_4Hg$	0	1,85	2,27	—	—	4.97
Из E_0 цепи $PtH_2 \mid HBr \mid AgBrAg$	0	1,85	—	—	—	—

Для такого подсчета можно воспользоваться данными Древского [23] о коэффициентах активности γ^* и о концентрациях насыщенных растворов HCl (см. табл. 3). Приняв, что $a^* = \gamma^* m$.

Таблица 3

Растворители	Вода	Метанол	Этанол	Пропанол	Муравьиная кислота	Уксусная кислота
C_{HCl} в насыщен. растворе	14,8	12,8	10,5	9,0	0,8	2,8
γ^* » »	38,0	0,279	0,170	0,058	0,077	0,0010
a^* » »	562,4	3,580	1,785	0,520	0,062	0,0028

Высчитанные таким образом $\lg \gamma_0$ (см. табл. 2) совпадают с ранее полученными.

Интересно сопоставить коэффициенты активности γ_0 хлористого водорода с коэффициентами активности других кислот. Это позволит установить, насколько средние коэффициенты активности γ_0 зависят от аниона кислоты. Для этой цели можно использовать данные о э.д.с. цепи в ряде растворителей $PtH_2 \mid H_2SO_4 \mid Hg_2SO_4Hg$ (IV), а также данные о э.д.с. цепи $\mid PtH_2 \mid HBr_2 \mid AgBrAg$ (V) в метаноле.

E_0 цепи (IV) в воде 0,615 [24], в этаноле 0,420 [25], в уксусной кислоте 0,181 [26].

E_0 (0,45) в метаноле мы высчитали из данных Конинга и Бовмана [27] по уравнению

$$E = E_0 - 0{,}0887 \lg m\, 4^{\frac{1}{3}}. \qquad (11)$$

Рассматривая серную кислоту как одно-двухвалентный электролит, мы вычисляли γ_0 по уравнению

$$\lg \gamma_0 = \frac{E_0 - E_0^*}{0{,}0887}. \qquad (12)$$

Если рассматривать серную кислоту в уксусной, согласно Ламеру и Эйшельбергеру [28], как одно-одновалентный электролит ($E_0 = 0{,}338$), то расчет следует вести по уравнению $\lg \gamma_0 = \frac{E_0 - E_0^*}{0{,}059}$. Это приводит к близким значениям γ_0.

Полученные величины γ_0 для серной кислоты совпадают с величинами γ_0 для хлористого водорода (см. табл. 2).

Для вычисления γ_0 — серной кислоты в смесях этанола с водой мы воспользовались величинами γ и γ^*, рассчитанными Крокфордом и Дидманом [31], и из э. д. с. цепи (IV).

Полученные величины также совпадают с данными для HCl (см. табл. 4).

Таблица 4

% этанола	γ_0 серной кислоты	γ_0 хлористого водорода
100,0	0,093	0,067
20,0	0,167	0,137
50,0	0,820	—
72,0	0,540	0,597
80,0	0,623	—

Рассчитанные нами к. а. γ_0 для бромистого водорода в метаноле ($E_0 = 0{,}72$[29], $E_0^* = -0{,}1328$[30]) совпадают с γ_0 для хлористого водорода и серной кислоты.

В общем логарифмы средних коэффициентов активности γ_0 положительны и, следовательно, активность сольватированных протонов в этих растворителях выше, чем активность гидратированных протонов.

Постоянство средних коэффициентов активности γ_0 для различных сильных кислот обусловливается тем, что для всех кислот они в основном зависят от различия в энергии образования иона лиония и иона гидроксония.

Энергия сольватации анионов кислот относительно не велика, она обусловливается главным образом взаимодействием ионов с растворителем за счет кулоновских сил и близка для различных анионов.

Об этом свидетельствует близость энергии гидратации различных анионов [32], малое различие в потенциалах различных электродов II рода в различных растворителях, близость ионных радиусов различных кислот в различных растворителях.

Это последнее обстоятельство вытекает непосредственно из равенства радиусов ионов хлористого водорода [20] и серной кислоты [28] в уксусной кислоте (11 Å), из близости парциальных объемов ряда анионов в воде (Cl^1, HSO_4^1, Br^1) [33] и из близости подвижностей анионов кислот в ряде растворителей.

Постоянство радиусов обусловливает постоянство энергии сольватации анионов и постоянство величин γ_0 для различных кислот.

Таким образом, средние коэффициенты активности γ_0 постоянны для ряда кислот и зависят в первую очередь от энергии сольватации протона. Это делает возможным их применение для установления единой шкалы кислотности.

Выводы

1. Для оценки кислотности неводных растворов предложена шкала pHp, специфичная для данного растворителя, и шкала PA, универсальная для всех растворителей. Предложен метод их стандартизации с помощью коэффициентов активности γ^* и γ_0. Соотношения между шкалой pHp и PA устанавливаются по уравнению $PA = pHp - \lg \gamma_0$.

2. Найдено, что средние коэффициенты активности γ_0, установленные различными методами, совпадают между собой.

3. Установлено, что коэффициенты активности γ_0 ряда сильных кислот в различных растворителях практически совпадают между собой. Дано теоретическое объяснение этого обстоятельства.

Государственный университет
им. Горкого
Кафедра физической химии
Харьков

Поступила
16. IV. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dole, The glass Electrode, New York, 299, 1941.
2. N. Bierrum, Chem Rev., **16**, 287, 1935.
3. Н. А. Измайлов и И. Ф. Забара, Журн. физ. хим., **20**, 165, 1946.
4. S. N. Brönsted, Z. Phys. Chem. Abt. A. **169**, 52, 1934.
5. G. Schwarzenbach, Helvet. Chim. Acta, **13**, 870, 1930.
6. L. Michaelis a. M. Mizutani, Biochem. Z., **147**, 7, 1924.
7. N. F. Hall a. Connant, Journ. Amer. Chem. Soc., **49**, 3047, 1927.
8. А. И. Шатенштейн, Успехи химии, **6**, 839, 1939.
9. Н. А. Измайлов и И. Ф. Забара, Сборник работ по физич. химии. Издание АН СССР, 310, 1947.
10. В. А. Плесков, Успехи химии, **16**, 254, 1947.
11. H. Harned a. B. Owen, Chem. Rev., **25**, 67, 1939.
12. H. Harned c сотр., Journ. Amer. Chem. Soc., **61**, 49, 1939.
13. H. Harned a. S. Thomas, Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 1666, 1935; H. Harned a. J. O. Morrisson, Journ. Amer. Chem. Soc., **58**, 1908, 1936.
14. M. Lucasse, Z. phys. Chem., **121**, 254, 1936.
15. N. S. Harned a. M. N. Fleysher, Journ. Amer. Chem. Soc., **47**, 82, 1925.
16. G. Nonhebel a. H. Hartley, Philos. Mag., (6) **50**, 729, 1923.
17. J. Woolcoch a. H. Hartley, Philos. Mag., (7) **5**, 1133, 1928.
18. B. Owen, Journ. Amer. Chem. Soc., **54**, 1758, 1932.
19. C. Äkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 2, 1930.
20. O. Heston a. N. F. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 1462, 1934.
21. G. Äkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc., **54**, 4125, 1932.
22. G. Äkerlöf a. O. A. Short, Journ. Amer. Chem. Soc., **58**, 1241, 1936.
23. K. Drewski, Roczniki chemii, **14**, 884, 1934.
24. H. Harned a. W. Hamer, Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 27, 1935.
25. N. W. Scholl, A. W. Hutchison a. G. C. Chindalle, Journ. Amer. Chem. Soc., **57**. 2543, 1935.
26. A. W. Hutchison a. G. C. Chandall, Journ. Amer. Chem. Soc., **53**, 2881, 1931.
27. E. W. Kanning a. M. G. Bowman, Journ. Amer. Chem. Soc., **68**, 2042, 1946.
28. V. La-Mer a. W. P. Eichelberger, Journ. Amer. Chem. Soc., **54**, 2763, 1932.
29. A. S. Keston, Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 1671, 1935.
30. E. W. Kanning a. A. N. Campbell, Journ. Amer. Chem. Soc., **64**, 517, 1942.
31. Crockford a. Dideman, Journ. Phys. Chem., **50**, 418, 1946.
32. W. M. Latimer, K. S. Pitzer a. C. M. Slansky, Journ. of Chem. Phys., **7**, 108, 1939.
33. K. Fayans a. O. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., **64**, 668, 1942.

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ γ_0 ОТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ И ОСНОВНОСТИ СРЕДЫ

Н. А. Измайлов

Рассмотрим количественно влияние диэлектрических и химических свойств растворителя на активность ионов кислот в растворах.

Теория влияния среды на потенциал ионов в растворах была развита Бродским [1, 2]. Согласно теории Дебая — Гюккеля потенциал иона в растворе определяется выражением $\psi = \psi' + \psi''$, в котором ψ' — потенциал, обусловленный зарядом иона и ψ''-инной атмосферой. Обычно при выводе классического уравнения Дебая для коэффициента активности рассматривают только потенциал ψ'', так как потенциал ψ' в одном и том же растворителе не изменяется с концентрацией.

Однако при рассмотрении коэффициентов активности в различных средах, отнесенных к единому стандартному состоянию, необходимо учитывать также изменение потенциала ψ', т. е. рассматривать полный потенциал иона ψ.

Тогда коэффициент активности γ определится выражением [3]

$$\ln\gamma = \frac{e^2 z^2}{2DkTa} - \frac{e^2 z^2}{2DkT}\frac{\varkappa}{1+a\varkappa}, \tag{1}$$

где z — заряд иона, D — диэлектрическая постоянная (в дальнейшем ДП), e — заряд электрона, a — радиус иона и $\frac{1}{\varkappa}$ — длина ионной атмосферы.

Коэффициенты активности γ, отнесенные к единому стандартному состоянию, определяются произведением двух коэффициентов активности [4]. Коэффициентом активности γ^*, отнесенным к бесконечно разбавленному раствору ионов в той же среде, и γ_0^∞ — коэффициентом активности ионов в данной среде при бесконечном разведении, отнесенным к среде с бесконечно большой ДП, тогда $\gamma = \gamma_0^\infty \gamma^*$.

Подставляя это выражение в уравнение (1), имеем:

$$\ln\gamma_0^\infty \cdot \gamma^* = \frac{e^2 z^2}{2DkTa} - \frac{e^2 z^2}{2DkT}\frac{\varkappa}{1+a\varkappa}. \tag{2}$$

В зависимости от условий нормирования это общее выражение будет приобретать различный смысл. В бесконечно разбавленном растворе, в котором $\gamma^* = 1$, а $\varkappa = 0$, выражение (2) перейдет в выражение

$$\ln\gamma_0^\infty = \frac{e^2 z^2}{2DkTa}, \tag{3}$$

которое характеризует первичный эффект среды, если коэффициенты активности нормированы так, что в растворах с ДП $= \infty \gamma_0^\infty = 1$ и $\ln\gamma_0^\infty = 0$.

Эти коэффициенты активности γ_0^∞ аналогичны коэффициентам активности Бренстеда [5].

Вычитая из уравнения (2) уравнение (3), получим обычное выражение Дебая

$$\ln \gamma^* = -\frac{e^2 z^2}{2DkT} \frac{\varkappa}{1 + a\varkappa} \tag{4}$$

для коэффициентов активности, нормированных обычным путем.

По Гарнеду и Овену [7] коэффициенты активности γ_0 нормированы к бесконечно разбавленному раствору ионов в воде. Исходя из выражения Борна, Гарнед [6] приходит к уравнению

$$\lg \gamma_0 = \frac{Az^2}{r}\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right), \tag{5}$$

где r — радиус иона. Это выражение также является следствием из уравнения (2), если учесть, что $\lg \gamma_0 = \lg \gamma_0^{\infty}{}_{\text{неводн.}} - \lg \gamma_0^{\infty}{}_{\text{водн.}}$.

Согласно выражениям (4) или (5) следует ожидать прямолинейной зависимости между $\lg \gamma_0$ или $\ln \gamma_0^{\infty}$ и величиной, обратной диэлектрической постоянной $\left(\frac{1}{D}\right)$.

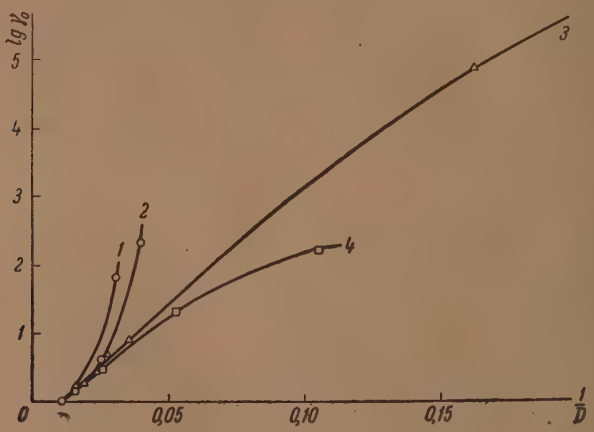


Рис. 1. Зависимость величины $\lg \gamma_0$ от $1/D$. *1* — метанол; *2* — этанол и его смеси с водой; *3* — смеси уксусной кислоты с водой; *4* — смеси диоксана с водой

В действительности, как следует из рис. 1, построенного по данным о $\lg \gamma_0$, приведенным в предыдущей работе [7], зависимость между $\lg \gamma_0$ и $\frac{1}{D}$ не прямолинейна. Только для растворов в смесях диоксана с водой и в смесях уксусной кислоты с водой с большим содержанием воды она приближается к прямолинейной. Это указывает на то, что величина γ_0 определяется не только ДП среды.

Исходя из выражения (3), Бродский [2] показал, что нормальный потенциал E_0 также должен быть линейной функцией от $1/D$. Бродский исследовал цепи без переноса, содержавшие в качестве электролита одновалентные соли в качестве растворителя смеси эталона с водой.

Зависимость э.д.с. таких цепей от $1/D$, при небольшом содержании органического растворителя, действительно приближается к прямолиней-

ной: с возрастанием содержания органического растворителя отклонения становятся все бо́льшими.

Бродский предположил, что эти отклонения объясняются изменением в эффективных радиусах ионов при переходе от растворителя к растворителю.

Для хлористого водорода в различных средах отклонения слишком велики [8], (рис. 2), чтобы их можно было объяснить изменением в эффективных радиусах ионов.

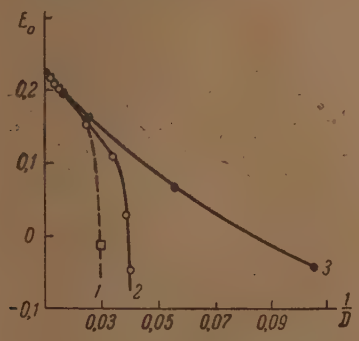


Рис. 2. Зависимость величины E_0 от $1/D$. *1* — метанол, *2* — этанол и смеси этанола с водой, *3* — смеси диоксана с водой

Эти отклонения объясняются тем, что состояние ионов кислоты (ионов водорода) в растворе определяется не только ДП среды, но и основностью растворителя, так как диссоциация кислоты происходит в результате присоединения протона к молекулам растворителя с образованием ионов лиония по схеме (для сильных кислот) $HA + M \rightarrow MH^{\cdot} + A^{\cdot}$.

Мы поставили себе целью установить, насколько коэффициент активности γ_0 хлористого водорода зависит от основности и насколько от диэлектрических свойств среды, установив величину электростатического эффекта $\gamma_0^{\text{элект.}}$ и величину эффекта основности $\gamma_0^{\text{основ.}}$.

Для того, чтобы оценить значение члена $\gamma_0^{\text{элект.}}$ и $\gamma_0^{\text{основ.}}$ рассмотрим вывод уравнения для электродвижущей силы цепи $PtH_2 \mid HCl \mid AgClAg(I)$.

Обычно потенциал этой цепи E записывается

$$E = E_0 - 0{,}059 \lg a_{H^{\cdot}} a_{Cl'}, \qquad (6)$$

где E_0 — нормальный потенциал (I), $a_{H^{\cdot}}$ и $a_{Cl'}$ — активности ионов.

Однако в действительности величину E относят не к активности ионов водорода $a_{H^{\cdot}}$, а к активности ионов гидроксония $a_{H_2O^{\cdot}}$, тогда при выводе э.д.с. этой цепи в водном растворе следует учесть не только электродную реакцию $\frac{1}{2}H_2 + AgCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + Ag$ (1), но и протекающую вслед за ней реакцию $H^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows H_3O^{\cdot}$ (2).

Изменение свободной энергии реакции (1) $\Delta F = RT \ln a_{H^{\cdot}} \cdot a_{Cl'} + \text{const}$.

Если учесть реакцию (2), константа которой по Бренстеду запишется $K_{H_2O^{\cdot}} = \frac{a_{H^{\cdot}} \cdot a_{H_2O}}{a_{H_2O^{\cdot}}}$, и заменить активность $a_{H^{\cdot}}$ выражением $a_{H^{\cdot}} = K_{H_2O^{\cdot}} \cdot \frac{a_{H_2O^{\cdot}}}{a_{H_2O}}$, получим $\Delta F = RT \ln a_{H_2O^{\cdot}} a_{Cl'} + RT \ln K_{H_2O^{\cdot}} - RT \ln a_{H_2O} + \text{const}$; приравнивая $\Delta F = -EF$, имеем

$$E = \varepsilon_0 - 0{,}059 \lg K_{H_2O^{\cdot}} + 0{,}059\, a_{H_2O} - 0{,}059 \lg a_{H_2O^{\cdot}} a_{Cl'} \qquad (7)$$

в котором $\varepsilon_0 = -\frac{\text{const}}{F}$. Таким образом, величина E_0 в уравнении (6)

определяется выражением

$$E_0 = \varepsilon_0 - 0{,}059 \lg K_{H_2O^\cdot} + 0{,}059 \lg a_{H_2O}. \tag{8}$$

Уравнение, подобное этому уравнению (8), в свое время вывел Гюккель [11].

Соответственно для неводного растворителя имеем:

$$E_0^* = \varepsilon_0^* - 0{,}059 \lg K_{MH} + 0{,}059 \lg a_M, \tag{8a}$$

в кото ом $K_{MH} = \frac{a_{H^\cdot} \cdot a_M}{a_{HM^\cdot}}$ — константа собственной кислотности иона лиония неводного растворителя, $a_{MH^\cdot}$ — активность ионов лиония, a_M — активность неводного растворителя, E_0^* — нормальный потенциал цепи (1) в неводном растворителе.

Коэффициент активности, характеризующий первичный эффект среды, по Гарнеду определяется выражением $\lg \gamma_0 = \frac{E_0 - E_0^*}{0{,}1183}$ $\left(0{,}1183 = \frac{2 \cdot 2{,}3\, RT}{F} \text{ при } 25^\circ \text{ C}\right)$. Следовательно,

$$\lg \gamma_0 = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_0^*}{\frac{2 \cdot 2{,}3\, KT}{F}} + \frac{1}{2} \lg \frac{K_{MH^\cdot}}{K_{H_2O^\cdot}} + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{H_2O}}{a_M}. \tag{9}$$

Таким образом, коэффициент активности определяется не только изменением потенциала ε_0, но и соотношением констант кислотности ионов лиония двух сред и соотношением активностей растворителя.

По Бродскому [2] для одновалентных ионов

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_0^* = \frac{c}{2} \sum \frac{1}{a} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right).$$

Подставляя это выражение в уравнение (9), имеем:

$$\lg \gamma_0 = \frac{e^2}{2{,}3 \cdot 4 \cdot KT} \sum \frac{1}{a} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{1}{2} \lg \frac{K_{MH^\cdot}}{K_{H_2O^\cdot}} + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{H_2O}}{a_M}, \tag{10}$$

так как $F = eN$.

Из уравнения следует, что функцией от диэлектрической постоянной является только первый член в уравнении. Линейно от $1/D$ будет зависеть только выражение:

$$\frac{e^2}{2{,}3 \cdot 4 \cdot KT} \sum \frac{1}{a} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) = A \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) =$$
$$= \lg \gamma_0 - \frac{1}{2} \lg \frac{K_{MH^\cdot}}{K_{H_2O^\cdot}} - \frac{1}{2} \frac{a_{H_2O}}{a_M}.$$

При сравнении активности ионов в двух чистых растворителях можно принять, что активности растворителей равны их молярным долям и в этом случае они равны единице; тогда

$$\lg \gamma_0 - \frac{1}{2} \lg \frac{K_{MH^\cdot}}{K_{H_2O}} = A \left(\frac{1}{D_M} = \frac{1}{D_{H_2O}} \right).$$

Уравнение (10) может быть получено из рассмотрения потенциалов отдельных электродов в цепи без переноса. Для этого воспользуемся выражением Плескова [9] для потенциала отдельного электрода

$${}_1\varphi_e = \left(\frac{z\alpha_0^e - s_1 - j_1}{zF} + {}_1\varphi_0 \right) - \frac{A_x}{zF}, \tag{11}$$

где α_0^e — работа выхода электронов, s — энергия сублимации, j — потенциал ионизации, ${}_1\varphi_0$ — потенциал на границе металлвакуум, A_x — химическая работа растворения, равная работе переноса ионов из вакуума в раствор за вычетом работы, затрачиваемой на преодоление вольта-потенциала $A_x = A_p^{-1} V_e ze$.

Выражение, взятое в скобки в уравнении (11), постоянно и не зависит от растворителя, в который опущен электрод, следовательно, уравнение (11) можно представить так

$$ {}_1\varphi_e = \text{const} - \frac{A_x}{zF}. \tag{12}$$

Э.д.с. цепи без переноса определится разностью потенциалов 1-го и 2-го электродов

$$E = {}_1\varphi_e - {}_2\varphi_e = \text{const}' + \frac{\Sigma A_x}{zF}, \tag{13}$$

в котором const не зависит от растворителя, а ΣA_x — сумма химических работ растворения обоих ионов.

Коэффициент активности ($\lg \gamma_0$) определится разностью химических энергий растворения, т. е.

$$\lg \gamma_0 = \frac{E_0 - E_0^*}{\frac{2{,}3 \cdot 2\, RT}{Fz}} = \left(\frac{\Sigma A_{0x}}{zF} - \frac{\Sigma A_{0x}^*}{zF}\right) : \frac{2{,}3 \cdot 2 \cdot RT}{zF} = \frac{\Sigma A_{0x}}{2{,}3 \cdot 2\, RT} - \frac{\Sigma A_{0x}^*}{2{,}3 \cdot 2 \cdot RT}, \tag{14}$$

в котором A_{0x} и A_{0x}^* — энергии растворения ионов в водном и неводном растворе с активностью, равной единице. Таким образом, коэффициент активности γ_0 — определится в конечном счете разностью энергии растворения в воде и в неводном растворе.

Для иона, сольватация которого определится только электростатическим взаимодействием с растворителем, эта энергия выразится

$$A_{эл} = \frac{z^2 e^2}{2a}\left(1 - \frac{1}{D}\right).$$

Для иона водорода, вступающего во взаимодействие с молекулами растворителя, химическая работа определяется также максимальной работой реакции $H^{\cdot} + M \rightarrow MH^{\cdot}$.

Для нашего случая, когда активность растворителя равна молярной доле и равна единице и активность ионов лиония также равна единице. $A = RT \ln K_{MH^{\cdot}}$. Сумма химических работ для обоих ионов выразится

$$\sum A_{0x} = \frac{e^2}{2} \sum \frac{1}{a}\left(1 - \frac{1}{D}\right) + RT \ln K_{HM^{\cdot}} \tag{15}$$

Подставляя это выражение в уравнение (14), получим выражение для $\lg \gamma_0$

$$\lg \gamma_0 = \frac{e^2}{2{,}3 \cdot 4 \cdot KT} \sum \frac{1}{a}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right) + \frac{1}{2} \lg \frac{K_{MH^{\cdot}}}{K_{H_2O}}, \tag{16}$$

идентичное с ранее выведенным уравнением (10).

Константы собственной кислотности ионов гидроксония $K_{H_2O^{\cdot}}$ и вообще ионов лиония неизвестны. Однако их отношение

$$\frac{K_{MH^{\cdot}}}{K_{H_2O^{\cdot}}} = \frac{a_{H_2O^{\cdot}} \cdot a_M}{a_{MH^{\cdot}} \cdot a_{H_2O}} = K_r \tag{17}$$

представляет константу обмена протонов между неводным растворителем и водой.

Эти константы (обратные величины) были определены для ряда спиртов сперва Гольдшмидтом [10] на основании изменения электро-

проводности при прибавлении воды к спиртовым растворам кислот, а затем Гасс и Кольтгофом [11] на основании изменения цветности индикатора (см. табл. 1).

Таблица 1

Автор	Константы обмена ионов $K = 1/K_r$		
	метанол	этанол	бутанол
Гольдшмидт	0,235	0,0583	—
Кольтгоф и Гасс . .	0,230	0,0590	0,023

Эти константы $= K = \frac{a_{ROH_2^+} \cdot a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}}$ характеризуют реакцию $H_3O^+ + R_{OH} \rightleftarrows R_{OH_2^+} + H_2O \cdot a_{ROH}$ принята постоянной величиной.

Из этих констант мы рассчитали константы $K' = \frac{1}{K_r}$, приняв a_{ROH} равной числу молей растворителя в тысяче граммах растворителя. Константа K' равна для метилового алкоголя 0,00736, для этилового алкоголя 0,00273.

Выражение для коэффициентов активности можно представить в виде: $\lg \gamma_0 = \lg \gamma_0^{элек.} + \lg \gamma_0^{осн.}$, в котором $\gamma_0^{элек} = A\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right)$ зависит от диэлектрических свойств среды, а $\gamma_0^{осн.} = \frac{1}{2}\lg K_r + \frac{1}{2}\lg \frac{a_{H_2O}}{a_M}$ зависит от основности среды.

Для чистого растворителя $a_M = N = 1$ и $\lg \gamma_0^{осн.} = \frac{1}{2}\lg K_r$.

Подставляя численные значения, имеем: для этанола $\lg \gamma_0^{осн.} = 1{,}28$, $\lg \gamma_0^{элек.} = 1{,}04$, для метанола $\lg \gamma_0^{осн.} = 1{,}06$, а $\lg \gamma_0^{элек.} = 0{,}85$.

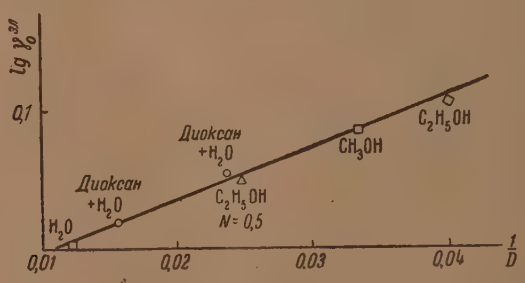


Рис. 3. Зависимость величины $\lg \gamma_0^{элек.}$ от $1/D$

Величины $\lg \gamma_0^{элек.}$, отложенные против $\frac{1}{D}$, дают прямолинейную зависимость (рис. 3), что подтверждает наш вывод о том, что активность хлористого водорода является не только функцией от диэлектрических свойств, но и от основности среды. Разброс точек вокруг прямой невелик и является неизбежным следствием изменения радиуса ионов кислоты в различных растворителях. Несколько пониженные значения $\lg \gamma_0^{элек.}$ для этанола могут быть, кроме того, объяснены наличием следов воды в этаноле Гарнеда.

Полученные значения $\lg \gamma_0^{\text{элек.}}$ попадают на одну прямую со значениями $\lg \gamma_0$ в смесях диоксана с водой. Это говорит о том, что основность раствора диоксана с большим содержанием воды близка к основности воды и что в этом случае $\lg \gamma_0$ обусловливается только изменением ДП среды. Подсчет распределения протонов между водой и органическим растворителем в их смесях с помощью уравнения (17) показывает, что в растворе, содержащем 50 моль-процентов этанола (72,8 весовых процента), гидратированных протонов в 360 раз больше, чем сольватированных, даже в растворе с 90 моль-процентов этанола соотношение составит 40 : 1.

Таким образом, даже при сравнительно высоком содержании этанола, ионы водорода практически полностью гидратированы. Это позволяет принять неизменной константу основности смеси этанола с водой и учитывать только изменение активности воды $\lg \gamma_0^{\text{осн.}} = \frac{1}{2} \lg \frac{N}{\bar{N}}$.

И в этом случае $\lg \gamma_0^{\text{элек.}}$ линейно зависят от $1/D$ (см. табл. 2 и рис. 4), подтверждая найденную нами зависимость.

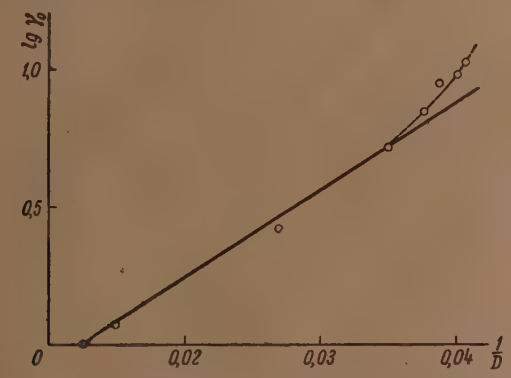


Рис. 4. Зависимость величины $\lg \gamma_0^{\text{элек.}}$ от $1/D$. Смеси этанола с водой

Величины $\lg \gamma_0^{\text{осн.}}$, могут быть сравнены с изменением величин $\lg \gamma_0$ при оводнении этанола. Эти изменения мы получили из данных Древского [12] об изменении потенциалов водород-каломелевых цепей без переноса при их оводнении одним процентом воды ΔE_0 в этаноле составляет 101 mV, в метаноле — 94 mV. Вычисленная на основании этих данных величина $\Delta \lg \gamma_0$ по уравнению $\Delta \lg \gamma_0 = \frac{E_0}{0,1156}$ ($t = 15°$ C) для этанола составляет 0,87, для метанола = 0,81. Эти величины близки по порядку к $\lg \gamma_0^{\text{осн.}}$, однако меньше их. Различие объясняется неполнотой превращения сольватированных протонов в гидратированные в связи с недостаточностью оводнения и, может быть, в связи с влажностью исходного алкоголя.

Найденное нами в предыдущей работе [7] постоянство величины $\lg \gamma_0$ для различных сильных кислот в неводных растворителях объясняется тем, что в уравнении для $\lg \gamma_0$

$$\lg \gamma_0 = A \sum \frac{1}{a} \left(\frac{1}{D_{\text{M}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \frac{1}{2} \lg K_r.$$

Величина K_r — постоянная для всех кислот, а величина первого члена мало изменяется от кислоты к кислоте в связи с малым варьированием $\sum \frac{1}{a}$. Следовательно, величина γ_0 для всех сильных кислот в основном

зависит от изменения свободной энергии сольватации протона. Это подтверждает право рекомендовать величины γ_0 для установления единой шкалы кислотности.

Таблица 2

Значения $\lg \gamma_0$, $\lg \gamma_0^{осн.}$ и $\lg \gamma_0^{элек.}$ для растворов HCl в смесях этилового алкоголя с водой

Моль % этилового алкоголя	$\lg \gamma_0$	$\lg \gamma_0^{осн.}$	$\lg \gamma_0^{элек.}$
20	0,127	0,05	0,077
50	0,597	0,15	0,450
75	1,034	0,30	0,730
85	1,270	0,41	0,860
90	1,457	0,50	0,957
95	1,640	0,65	0,990

Таблица 3

Растворитель	$E_0 - E_0^*$	$0,1183 \lg \gamma_0^{осн.}$	$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_0^*$
Этиловый алкоголь	0,2720	0,1510	0,1210
Метиловый алкоголь	0,2240	0,1260	0,0980
Смеси этилового алкоголя с водой			
20 моль %	0,0150	0,0060	0,0090
50 » »	0,0706	0,0177	0,0529
75 » »	0,1224	0,0355	0,0879
85 » »	0,1504	0,0489	0,1015
90 » »	0,1694	0,0591	0,1102
95 » »	0,1944	0,0769	0,1175

Изменения э.д.с. цепей без переноса под влиянием растворителя является результатом изменения активности ионов. Из уравнения (8) и (8а) следует, что линейно от $1/D$ зависит не полная разность потенциалов $E_0 - E_0^*$, а только изменение разности потенциалов $\varepsilon_0 - \varepsilon_0^*$.

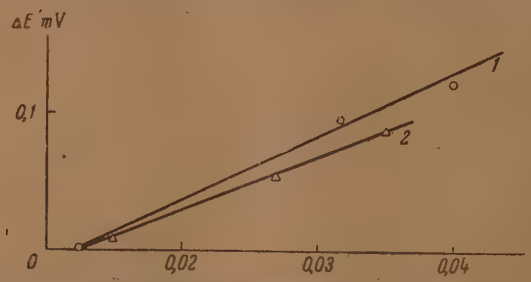


Рис. 5. Зависимость величины $\Delta\varepsilon_0$ от $1/D$. *1* — чистые растворители; *2* — смеси этанола с водой

Эта величина может быть подсчитана по уравнению

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_0^* = (E_0 - E_0^*) - 0,059\left(\lg \frac{K_{мн.}}{K_{H_2O}} + \lg \frac{a_{H_2O}}{a_M}\right) =$$

$$= (E_0 - E^*) - 0,1183 \lg \gamma_0^{основн.}.$$

Воспользовавшись приведенными выше данными о величинах $\lg \gamma_0^{\text{основ.}}$ и потенциалами E_0^*, приведенными в предыдущей работе, мы высчитали эти величины $\Delta\varepsilon_0$ (см. табл. 3), которые, как и следовало ожидать, линейно зависят от $1/D$ (см. рис. 5).

Выводы

1. На основании теории Дебая дана единая интерпретация коэффициентов активности γ^*, γ_0^∞ и γ_0.

2. Показано, что изменение активности ионов хлористого водорода γ_0 при переходе из одной среды в другую определяется изменением энергии ионов как в связи с изменением диэлектрической постоянной, так и в связи с изменением основности среды.

3. Дан метод количественного подсчета влияния основности среды на изменение коэффициентов активности γ_0.

4. Логарифмы изменения коэффициентов активности ионов γ_0 обусловленные изменением диэлектрических свойств среды, линейно зависят от величины, обратной диэлектрической постоянной растворителя.

Государственный университет
им. Горького
Кафедра физической химии
Харьков

Поступила
15. IV 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, ЖРФ-ХО, **61** 535, 1930; Phys. Z., **30**, 665, 1929.
2. А. І. Бродський, Досліди з термодінаміки та електрохіміі розчинів, Техвидав. УРСС, Дніпропетровськ, ст. 460, 1931.
3. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, Госиздат, Технотеорет. литература. Ленинград, ст. 107, 1941.
4. H. Harned a. B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 516, 1943.
5. S. N. Bronsted, Z. phys. Chem., Abt. A. **169**, 52, 1934.
6. H. Harned a. B. Owen., Chem. Rev., **25**, 67, 1939.
7. Н. А. Измайлов, Журн. физ. хим. **23**, 639, 1949.
8. H. Harned a. C. Colman, Journ. Amer. Chem. Soc., **61**, 1491, 1939.
9. П. А. Плесков, Успехи химии, **16**, 254, 1947.
10. H. Goldschmidt, Z. phys. Chem. **89**, 129, 1914; H. Goldschmidt u. P. Dahle, Z. phys. Chem., **108**, 123, 1924.
11. L. Guss a. I. M. Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 1494, 1940.
12. R. Drewski, Roczniki Chemii, **14**, 884, 1934.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ АЛКАДИЕНОВ С ИЗОЛИРОВАННОЙ И СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМОЙ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

В. М. Татевский, Е. Г. Трещова, В. Р. Скварченко и Р. Я. Левина

В настоящей работе исследовались спектры комбинационного рассеяния света симметрично построенных диеновых углеводородов с изолированной и сопряженной системами двойных связей: диаллила, диизобутенила, дипропенила и диизокротила.

Спектр одного из этих углеводородов — диаллила — описан в монографиях Кольрауша [1] и Хиббена [2]. Спектры трех остальных углеводородов в литературе не описаны.

Диаллил и диизобутенил синтезировались взаимодействием хлористого аллила и, соответственно, металлилхлорида с магнием:

$$1)\quad 2CH_2=CH-CH_2Cl \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2.$$

$$2)\quad 2CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2Cl \longrightarrow CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2.$$

Дипропенил и диизокротил получались методом контактной изомеризации соответствующих изолированных диенов (диаллила [3] и диизобутенила; выход дипропенила и диизокротила достигал 75 — 80% от теоретического):

$$3)\quad CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3.$$

$$4)\quad CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_3.$$

Диеновые углеводороды подвергались фракционированной перегонке (над натрием) на колонке в 30 теоретических тарелок.

Константы всех углеводородов, спектры комбинационного рассеяния которых изучены в настоящей работе, приведены в табл. 1.

Аппаратура и методика измерений

Спектры комбинационного рассеяния снимались на стеклянном трехпризменном спектрографе «Штейнхель». Использовался объектив коллиматора с фокусным расстоянием $f = 650$ мм и отверстием $d = 65$ мм $\left(\frac{d}{f} = 0{,}1\right)$; объектив камеры имел $f =$

Таблица 1

Углеводород	Температура кипения	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		EM_D
				найденн.	вычисл.	
Диаллил	59,5° (750 мм)	1,4040	0,6935	28,96	28,97	—
Диизобутенил	114° (755 мм)	1,4303	0,7505	37,92	38,21	—
Дипропенил	82° (761 мм)	1,4516	0,7196	30,77	28,97	1,8
Диизокротил	134—134,5° (747 мм)	1,4760	0,7636	40,63	38,21	2,42

$=640$ мм, $d = 65$ мм $\left(\frac{d}{f} \approx 0{,}1\right)$. Съемки велись при ширине щели 0,1 мм (~ 6 см$^{-1}$ на спектре). Ряд снимков был сделан также со щелью шириной 0,05 мм (~ 3 см$^{-1}$ на спектре). Линейная дисперсия спектрографа в области 22 938—20 336 см$^{-1}$ составляла 0,017 мм/см$^{-1}$. Спектрограф был сфокусирован на минимум отклонения линии Hg 22 938 см$^{-1}$. Измерение частот производилось линейной интерполяцией по двум ближайшим линиям эталонного железного спектра (активизированная дуга Свентицкого), снимавшегося рядом со спектром комбинационного рассеяния с помощью диафрагмы Гартмана.

Положение сильных резких линий комбинационного рассеяния по отношению к линиям эталонного железного спектра определялось компарированием (измерительный микроскоп МИР-12, точность отсчета 0,01 мм); положение слабых и размытых линий комбинационного рассеяния по отношению к линиям эталонного железного спектра определялось визуально с помощью лупы с десятикратным увеличением. Ошибка в измеренных значениях частот для сильных резких линий может составлять ± 1—2 см$^{-1}$, для слабых и размытых линий ± 2—3 см$^{-1}$.

Применялась осветительная установка конструкции Шорыгина с тремя ртутными лампами ИГАР-2 мощностью около 500 W каждая, расположенными под углами в 120° по окружности вокруг цилиндрического сосуда с исследуемым веществом.

Возбуждение производилось линией Hg 22 938 см$^{-1}$ (использовался светофильтр с раствором KNO_2).

Фокусирующая линза имела фокусное расстояние $f = 80$ мм и отверстие $d = 30$ мм $\left(\frac{d}{f} = 0{,}37\right)$, что обеспечивало полное заполнение объектива коллиматора спектрографа при проектировании источника излучения на щель в натуральную величину. Центральная часть сосуда для съемки находилась на расстоянии 160 мм от фокусирующей линзы, а последняя на расстоянии 160 мм от щели спектрографа, так что изображение центрального сечения сосуда с веществом проектировалось на щель в натуральную величину.

Для съемки применялись пластинки «Истмен-Кодак» II-O (фактор контрастности $\gamma = 1{,}9$—2,0, чувствительность около 700—1000 по X и D (и пластинки «Агфа»-«Панхром» ($\gamma \approx 1$, чувствительность около 1400 по X и D).

Экспозиция составляла в случае диаллила и диизобутенила 2 час., в случае дипропенила и диизокротила около 30 мин. при работе на пластинках «Истмен-Кодак» II-O; при работе на пластинках «Агфа»-«Панхром» экспозиции увеличивались в 2,5—3 раза.

Для выражения интенсивности линий комбинационного рассеяния диенов в единой шкале были сняты спектры всех четырех диенов в смеси с циклогексаном. Помимо этого для непосредственного сравнения интенсивности линий диенов в области $\sim$1600—1700 см$^{-1}$ с линиями 1-алкенов был снят спектр комбинационного рассеяния смеси 1-пентена и дипропенила.

Рядом со спектром на пластинку наносились марки почернения с помощью лампы накала с прямой нитью ступенчатого ослабителя с семью ступенями пропускания: 2 : 4 : 8 : 15 : 24 : 48 : 100.

Лампа питалась от стабилизатора напряжения. Температура нити лампы была измерена оптическим микропирометром Цейсса. Распределение интенсивности в спектре лампы рассчитывалось по формуле Вина. Ширина щели спектрографа при нанесении марок почернения составляла ~ 1 мм, экспозиция около 5—10 мин.

Спектры фотометрировались на регистрирующем микрофотометре Цейсса. Ширина щели микрофотометра составляла от 0,04 до 0,16 мм, т. е. от 0,08 до 0,32 см$^{-1}$

на спектре, и оставалась неизменной при фотометрировании марок почернения и соответствующих спектров. В интервале частот ω от 0 до 1700 см$^{-1}$ марки фотометрировались через 250—300 см$^{-1}$, в интервале частот от 2800 до 3100 см$^{-1}$ марки фотометрировались при двух значениях частот ~ 2880 и ~ 3000 см$^{-1}$.

Методика расчета интенсивностей линий была идентична описанной ранее [4]. Интенсивности ряда слабых линий оценены сравнением пиков микрофотограммы соседних более сильных линий, измеренных фотометрически.

Дифференциальные интенсивности линий диенов I°_{ω} на моль и на см$^{-1}$ по спектру приведены в табл. 2 в условной шкале, в которой интенсивность линии циклогексана ω = 801 см$^{-1}$ принята равной 250 единицам на моль и на см$^{-1}$.

Таблица 2

Спектры комбинационного рассеяния диенов

№ по пор.	Диаллил CH_2 : $CHCH_2CH_2CH$: CH_2		Диизобутенил CH_2 : $C(CH_3)CH_2CH_2C(CH_3)$: CH_2		Дипропенил CH_3CH : $CHCH$: $CHCH_3$		Диизокротил $CH_3C(CH_3)$: $CHCH$: $C(CH_3)CH_3$	
	ω в см$^{-1}$	I°_{ω}	ω в см$^{-1}$	I°_{ω}	ω в см$^{-1}$	I°_{ω}	ω в см$^{-1}$	I°_{ω}
1	257	(2)	231	(3)	267	(8; в)	232	(5)
2	323	(2)	257	(5)	329	(25; в)	295	(60; в)
3	350	(8)	285	(2)	380	(10)	343	(35)
4	397	(12; в)	327	(3)	410	(5)	467	(60; в)
5	433	(10)	358	(5)	434	(100)	502?	—
6	496	(1)	380	(10; в)	466	(30)	587?	—
7	552	(1)	390	(7)	601	(15)	840	(80)
8	612	(6)	416	(24; в)	702?	—	863	(85)
9	698	(4)	434	(7)	820	(28)	1 034	(28)
10	732	(2)	474	(2)	833	(40)	1 056	(25)
11	743	(2)	494	(10)	923	(20)	1 070	(80)
12	774	(2)	530	(20)	956	(15)	1 096	(60)
13	833	(20)	695	(18)	987?	—	1 125	(15)
14	910	(30)	746	(2)	1 036	(50)	1 156	(750)
15	930	(25)	769	(24)	1 089	(28)	1 226	(320)
16	999	(20)	854	(22)	1 105?	—	1 269	(6)
17	1 026	(20)	890	(30)	1 150	(115)	1 323	(45)
18	1 133	(3)	967	(7; в)	1 170	(185)	1 346	(10)
19	1 161	(8)	1 015—1 022	(35; в)	1 241	(130)	1 366	(340)
20	1 213	(16; в)	1 056	(25)	1 264	(40)	1 382	(600)
21	1 270	(50)	1 102?	—	1 270	(80)	1 442	(240)
22	1 299	(125)	1 159	(15)	1 302	(160)	1 460 дв	(290)
23	1 332	(8)	1 170	(3)	1 382	(115)	1 650	(1 300)
24	1 359	(10)	1 210	(8)	1 446	(135)	1 665	(2 200)
25	1 416	(85)	1 267	(5)	1 656	(1 400)	1 724 *	—
26	1 442	(45)	1 301	(15)	1 668	(890)	2 864	(340)
27	1 615	(6)	1 339	(18)	2 864	(160)	2 881?	—
28	1 640	(230)	1 382	(45)	2 885?	2 915—2 930		(450; в)
29	2 864	(110)	1 415	(85)	2 930	(290; в)	2 968	(190)
30	2 915—2 930	(120; в)	1 434—42	(90; дв)	2 946	(170)	2 996	(150)
31	2 970	(65)	1 649	(210)	2 968	(115)	—	—
32	3 003	(160)	1 672	(22)	2 998	(125)	—	—
33	3081	(75)	2 864	(200)	—	—	—	—
34	—	—	2915—2930	(200; в)	—	—	—	—
35	—	—	2 946	(170)	—	—	—	—
36	—	—	2 987	(40)	—	—	—	—
37	—	—	3 080	(35)	—	—	—	—

Примечания: 1. в — широкая линия, дв — двойная линия.

2. Линии, отмеченные ?, совпадают со слабыми линиями в спектре ртутной лампы, поэтому наличие этих линий в спектре диенов нельзя считать надежно установленными.

* Принадлежность этой частоты диизокротилу сомнительна.

Данные, приведенные в табл. 2, представляют собой средние значения, полученные из нескольких измерений на разных пластинках. Точность значений I°_{ω} составляет ± 15—20% для сильных линий и ± 20—25% для слабых линий.

Предварительные данные по интенсивности линий диенов в области ~1600—1700 см$^{-1}$, приведенные в докладе Трещовой, Акишина и Татевского [5], основанные на однократном фотометрировании спектров, уточнены нами в настоящей работе и, таким образом, цифры, приведенные в табл. 2 настоящей работы, более точны, чем приведенные в табл. 8 упомянутого доклада.

Значительное расхождение между интенсивностями линий диенов в области ~1600—1700 см$^{-1}$, приведенными ранее [5] и в настоящей работе, имеется только в случае дипропенила (ранее данное значение $I^{\circ}_{1656} = 2500$, новое значение $I^{\circ}_{1656} = 1400$).

Новое значение $I^{\circ}_{1656} = 1400$ для дипропенила, полученное фотометрированием смеси дипропенила с циклогексаном, было проверено сравнением интенсивности линий 1642 см$^{-1}$ 1-пентена и 1668 и 1656 см$^{-1}$ дипропенила фотометрированием спектра комбинационного рассеяния смеси дипропенила (22% весовых) и 1-пентена (78% весовых)*.

Расхождения между значениями I°_{ω}, полученными при фотометрировании спектров смеси дипропенила с циклогексаном и дипропенила с 1-пентеном для линий дипропенила 1656 и 1668 см$^{-1}$, составляли около 20%. В табл. 2 приведены соответственно средние значения I°_{ω}.

Следует заметить, что контуры линий 1656 и 1668 см$^{-1}$ дипропенила и 1650 и 1665 см$^{-1}$ диизокротила не разделяются полностью на микрофотограмме (см. рисунок).

При расчете I°_{ω} для каждой из линий указанных дублетов рассчитывались высоты соответствующих пиков микрофотограммы без разделения перекрывающихся контуров линий дублета.

Разделение контуров провести в данном случае нелегко, так как линии комбинационного рассеяния часто имеют несимметричные контуры и, кроме того, указанные дублеты дипропенила и диизокротила содержат сильно перекрывающиеся линии.

Обсуждение результатов

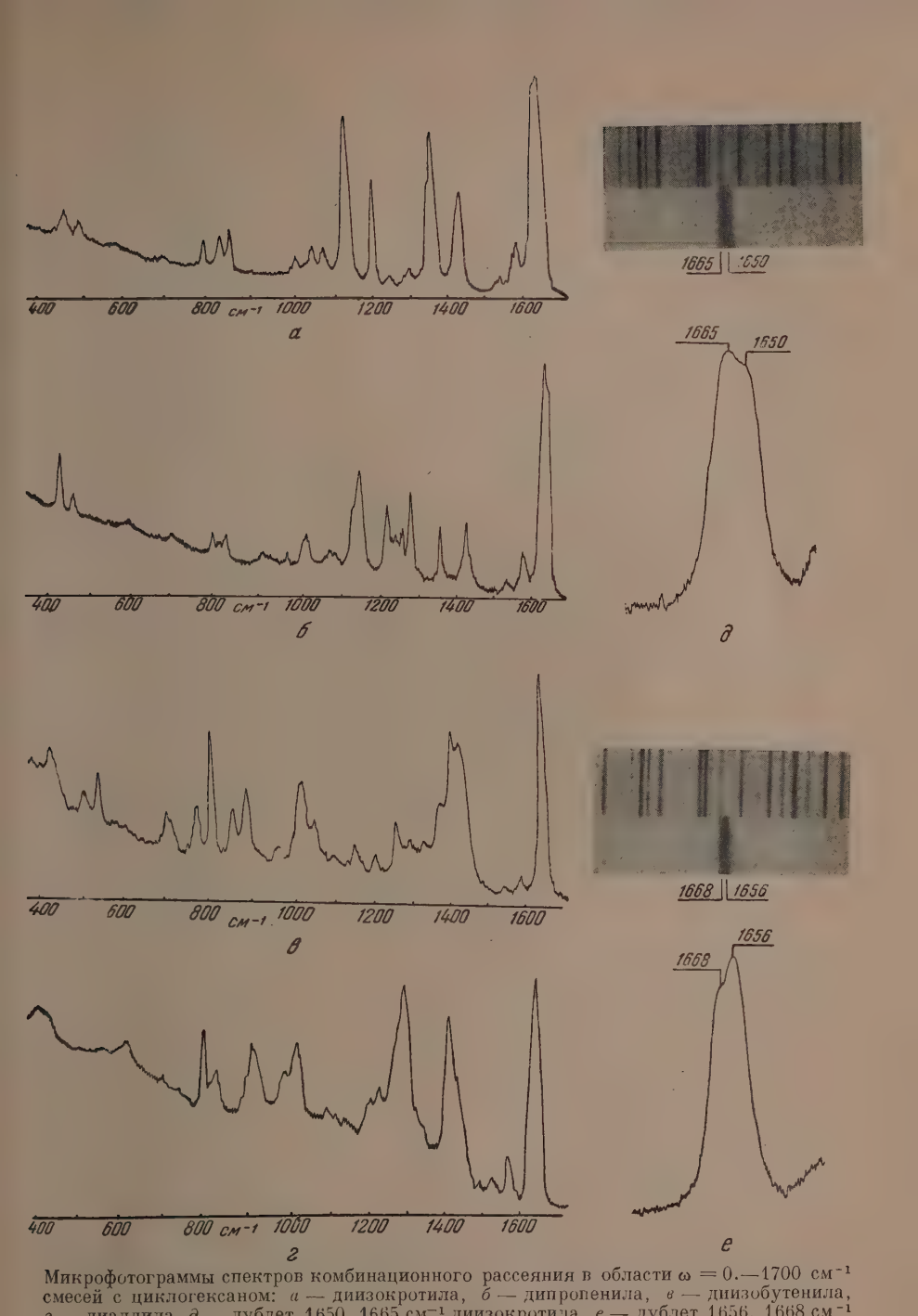
В спектре диаллила имеются частоты, характерные для 1-алкенов нормального строения, именно частоты 1640, 1615 и 1299 см$^{-1}$ (см. [5], [6] и [7]). Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что интенсивности характеристических частот в области ~1600 см$^{-1}$ для диаллила значительно выше, чем для 1-алкенов.

По нашим данным [5], интенсивность основной характеристической частоты 1-алкенов нормального строения 1642 см$^{-1}$ составляет 120 единиц на моль и на см$^{-1}$ (в шкале, указанной выше).

Таким образом, наличие второй двойной связи приводит к увеличению интенсивности основной характеристической частоты C=C-связи 1640 см$^{-1}$ приблизительно вдвое. Интенсивности линий 1615—1620 см$^{-1}$ в спектрах диаллила и 1-алкенов нормального строения сравнивать трудно, так как они очень слабы у 1-алкенов и у диаллила, и значения интенсивностей для этих частот могут содержать значительные ошибки. Однако слабая частота 1615 см$^{-1}$ в спектре диаллила все же заметно сильнее частоты 1618—1620 1-алкенов, интенсивность которой не превышает 2—3 единиц на моль.

В спектре диизобутенила не наблюдается указанных выше интенсивных

* Значение интенсивности линий 1642 см$^{-1}$ 1-пентена было принято равным 120 единицам на моль и на см$^{-1}$ по нашим данным [5].



Микрофотограммы спектров комбинационного рассеяния в области $\omega = 0.—1700$ см$^{-1}$ смесей с циклогексаном: *а* — диизокротила, *б* — дипропенила, *в* — диизобутенила, *г* — диаллила, *д* — дублет 1650, 1665 см$^{-1}$ диизокротила, *е* — дублет 1656, 1668 см$^{-1}$ дипропенила

частот ~1642, 1615—1620 и ~1300 см$^{-1}$, характерных для 1-алкенов нормального строения.

Таким образом, наличие разветвленной углеродной цепи ясно отражается в спектре.

Каждая половина молекулы диизобутенила имеет строение типа $CH_2 = CRR'-$ и поэтому естественно было бы ожидать появления в спектре диизобутенила интенсивной частоты ~ 1652 см$^{-1}$, характерной для алкенов типа $CH_2 = CRR'$. Действительно, в спектре диизобутенила наиболее интенсивной частотой является частота 1649 см$^{-1}$ ($I^{\circ}_{1649} = 210$). Наряду с ней имеется более слабая линия 1672 см$^{-1}$ ($I^{\circ}_{1672} = 22$). Объяснить присутствие последней частоты примесями других углеводородов трудно, так как все исследованные диены были тщательно очищены.

Во всяком случае, ее нельзя объяснить наличием в препарате диизобутенила примесей алкенов, так как ее интенсивность слишком высока (соответствующая концентрация примеси алкена была бы около 20%). Примесь 1% сопряженного диена с частотой ~1670 см$^{-1}$ и интенсивностью ~2000 единиц на моль могла бы объяснить наличие этой частоты в спектре диизобутенила, однако такое объяснение кажется нам маловероятным, так как существование двух частот в спектре комбинационного рассеяния в области 1600—1700 см$^{-1}$ установлено нами также для других симметричных диенов — дипропенила и диизокротила, где такое объяснение непригодно (см. ниже).

Интенсивность основной характеристической частоты двойной связи C=C 1649 см$^{-1}$ для диизобутенила также приблизительно вдвое выше интенсивности линии 1642 см$^{-1}$ 1-алкенов нормального строения, как и в случае диаллила. К сожалению, в литературе нет данных по интенсивности линии ~ 1652 см$^{-1}$ для алкенов типа $CH_2 = CRR'$; было бы правильно сравнивать интенсивность линии 1649 см$^{-1}$ диизобутенила с интенсивностью соответствующей линии (~1652 см$^{-1}$) алкенов этого типа.

Однако, повидимому, линия 1652 см$^{-1}$ алкенов типа $CH_2 = CRR'$ должна иметь интенсивность, близкую к интенсивности линии 1642 см$^{-1}$ 1-алкенов нормального строения, т. е. примерно 100—130 единиц на моль.

В спектре дипропенила имеются две чрезвычайно интенсивные частоты в области 1600—1700 см$^{-1}$, именно 1656 см$^{-1}$ ($I^{\circ}_{1656} = 1400$) и 1668 ($I^{\circ}_{1668} = 890$). Чрезвычайно интенсивной является также частота 1302 см$^{-1}$ ($I^{\circ}_{1302} = 160$), характерная [8] для алкенов нормального строения общей формулы $RCH = CHR$. Появление второй частоты в области 1600—1700 см$^{-1}$ в спектре дипропенила примесями посторонних веществ объяснить невозможно из-за слишком высокой интенсивности этих частот.

Дипропенил, содержащий две сопряженные связи, вообще говоря, может иметь 3 пространственных изомера* (цис-цис, цис-транс и транс-транс), отличающихся между собой цис- или транс-конфигурацией заместителей у атомов углерода при каждой из двух двойных связей.

Частота 1656 см$^{-1}$ дипропенила близка к частоте 1658—1660 см$^{-1}$, характерной для алкенов типа цис-$RCH = CHR'$. Частота 1668 см$^{-1}$ дипропенила близка к частоте 1670—1672 см$^{-1}$, характерной для алкенов типа транс-$RCH = CHR'$.

Возможность существования трех указанных выше пространственных изомеров, а также изомеров вращения вокруг ординарной связи C—C у дипропенила не позволяет сделать окончательного вывода о том, чему обязано появление в спектре дипропенила двух интенсивных частот в области 1600—1700 см$^{-1}$.

---

* Возможность изомерии вращения вокруг ординарной связи C — C также не исключена у всех рассматриваемых диенов. Наличие изомеров вращения также могло бы привести к появлению двух (или нескольких) частот в области 1600—1700 см$^{-1}$; такую возможность в настоящей работе мы не обсуждаем более подробно из-за отсутствия достаточных данных.

Чрезвычайно интересным фактом является очень высокая интенсивность частот 1649 и 1668 см$^{-1}$, превышающая таковую для 1-алкенов нормального строения примерно в 10 раз (данных по интенсивности линий $\sim$ 1658 и $\sim$ 1670 см$^{-1}$ для алкенов типа RCH = CHR′ нет в литературе и поэтому соответствующее сравнение невозможно).

Интересно повышение интенсивности также и других частот спектра. Этот факт находится в несомненной связи с наличием системы сопряженных двойных связей.

В спектре диизокротила, так же как и в спектре дипропенила, наблюдается ряд линий чрезвычайно высокой интенсивности, что, так же как и в случае дипропенила, обязано конъюгации двойных связей.

Особенно интенсивны частоты 1650 (I°_{1650}= 1300) и 1665 (I°_{1665} = 2200). Наличие двух частот в спектре диизокротила, так же как и в случае дипропенила, не может быть объяснено присутствием в препарате посторонних примесей из-за чрезвычайно высокой интенсивности этих частот.

Пространственных изомеров типа цис-транс диизокротил иметь не может, однако возможность изомерии вращения вокруг С—С-связи, вообще говоря, существует.

В спектре диизокротила найдена также слабая частота 1724 см$^{-1}$, однако относится ли она к самому диизокротилу или к продуктам его полимеризации, сказать трудно. Возможно также объяснить ее присутствием следов кислородных соединений, появляющихся при окислении диизокротила кислородом воздуха.

Сравнение частот диизокротила 1650 и 1665 см$^{-1}$ с частотами алкенов типа RR′C = CHR″ провести трудно, так как для алкенов этого типа характеристическая частота С=С меняется сильнее, чем для других типов, и лежит в интервале 1660—1680 см$^{-1}$. Частота диизокротила 1665 см$^{-1}$ лежит как раз внутри этого интервала.

Интересно сопоставить данные по экзальтации молекулярной рефракции диенов и интенсивности наиболее интенсивной из двух частот в области 1600—1700 см$^{-1}$ (табл. 3).

Таблица 3

	Диаллил	Диизобутенил	Дипропенил	Диизокротил
EM_D	—	—	1,8	2,42
I°_{ω}	230	210	1 400	2 200

Из табл. 3 видно, что изменение EM_D и I°_{ω} происходит параллельно. Подобная закономерность найдена Шорыгиным [8] для других соединений. Относящиеся сюда теоретические вопросы обсуждены в работе Волькенштейна [9] и Шорыгина.

Выводы

1. Измерены частоты и интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния диеновых углеводородов: диаллила, диизобутенила, дипропенила и диизокротила.

2. В спектрах всех изученных препаратов найдено по две частоты в области 1600—1700 см$^{-1}$. Возможно, что физические причины, приводящие к появлению двух частот в этой области, различны для различных диеновых углеводородов, изученных в настоящей работе.

3. Установлено, что в спектрах диенов, не имеющих системы сопряженных двойных связей,— диаллила и диизобутенила — интенсивность наиболее интенсивной линии в области 1600—1700 см$^{-1}$ приблизительно в 2 раза выше, чем в спектрах 1-алкенов нормального строения.

4. В спектрах диенов, имеющих систему сопряженных двойных связей,— дипропенила и диизокротила — интенсивность наиболее интенсивной линии в области 1600—1700 $см^{-1}$ в 10—20 раз выше, чем в спектрах 1-алкенов нормального строения, и в 5—10 раз выше, чем в спектрах соответствующих диеновых углеводородов с системой изолированных двойных связей.

5. Установлено, что изменение интенсивности наиболее интенсивной линии в области 1600—1700 $см^{-1}$ в спектрах изученных диеновых углеводородов идет параллельно изменению экзальтации молекулярной рефракции этих углеводородов.

Московский ордена Ленина гос. университет
им. М. В. Ломоносова
Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского
и Лаборатория молекулярной спектроскопии

Поступила
6. VIII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, Leipzig, стр. 314.
2. J. Hibben. The Raman-Effect and its chemical Applications, New York, 1939.
3. Р. Я. Левина, Л. А. Дерендяева и А. А Файнзильберг, Журн. общ. хим., 16, 817, 1946.
4. Е. Г. Трещова и В. М. Татевский, ДАН, LXI, № 5, 1948.
5. Е. Г. Трещова, П. А. Акишин и В. М. Татевский, Журн. анал. химн., III, № 2, 1948.
6. П. А. Бажулин, Изв. АН СССР, 11, № 4, 456, 1947.
7. M. Bourguel, Compt. Rend., 194, 1736, 1932.
8. П. П. Шорыгин, Журн. физ. хим., 21, 10, 1947.
9. М. В. Волькенштейн, ЖЭТФ, 18, 1, 1948.

ДИАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

Я. К. Сыркин и В. И. Белова

Имеется сравнительно немного работ [1], посвященных магнитной восприимчивости соединений платины. Существенно, что все изученные вещества оказались диамагнитными. Это указывает на значительную роль ковалентного состояния (dsp^2 и d^2sp^3), поскольку двух- и четырехзарядные ионы платины в основном состоянии (d^8 и d^6) должны быть парамагнитными.

Представляло интерес более полное исследование магнитной восприимчивости платиновых соединений с целью выяснения вопроса о диамагнитных инкрементах связи платины с аддендами в разных валентных состояниях. В дальнейшем мы в целях сокращения термин диамагнитная восприимчивость будем обозначать буквами д. в.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения магнитной восприимчивости проводились интегральным методом Гюи, но в отличие от обычно применяемых при этом методе микровесов нами применялись пробирные весы. Эти весы при достаточно большой чувствительности (10^{-5} г) удобны в обращении тем, что они стабильны и взвешивание на них производится значительно быстрее, чем на микровесах, что дает дополнительную уверенность в постоянстве поля во время опыта.

Эти весы, кроме того, почти не содержат в своей конструкции ферромагнитных частей (стальная стрелка весов была заменена стрелкой того же веса из немагнитного нихрома).

Это весьма важно для магнитных измерений потому, что, как показал опыт, при содержании ферромагнитных частей в весах даже при экранировании весов всегда приходится вводить некоторую поправку на взвешивание, что ведет к снижению точности измерений.

Магнитное поле создавалось электромагнитом, питаемым от батареи аккумуляторов. Сила тока менялась в пределах от 2 до 13 А.

Для каждого исследованного вещества производились измерения магнитной восприимчивости при нескольких значениях напряженности магнитного поля.

Постоянство получаемых для восприимчивости значений давало уверенность в том, что исследуемое вещество свободно от ферромагнитных загрязнений.

Так как все исследуемые вещества были порошкообразными, то особую важность представляло равномерное наполнение измерительной трубочки исследуемым веществом. Чтобы по возможности уменьшить величину этого основного источника погрешности (ошибки, обусловленные колебанием напряженности поля во время опыта, и ошибки измерения длины столбика вещества незначительны), измерение восприимчивости каждого отдельного образца повторялось нами несколько раз при повторных наполнениях измерительной трубочки.

Исследуемые соединения мы синтезировали несколько раз (минимум 2, чаще 3—4 раза). Совпадение значений магнитной восприимчивости образцов, полученных при этих синтезах, служило подтверждением того, что они свободны от парамагнитных загрязнений.

Необходимо отметить, что зачастую вещество, которое можно считать чистым с точки зрения химического анализа, не является таковым в магнитном отношении. Из полученных данных бралось среднее значение. Все измерения проводились относительным методом. Стандартным веществом являлась вода для электропроводности. Ее удельная магнитная восприимчивость X принималась равной $-0{,}72 \cdot 10^{-6}$. Так как все измерения производились в воздухе, то во всех случаях при расчете магнитной восприимчивости вводилась поправка на парамагнетизм воздуха. Для проверки прибора были проведены измерения ряда веществ с известными значениями восприимчивости. Результаты этих опытов приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Восприимчивость — $\chi \cdot 10^6$		Ошибка в %
	среднее из трех определ.	литературные данные	
Толуол	0,724	0,730	0,8
Бензол	0,710	0,712	0,3
Нитробензол	0,498	0,500	0,4
Нафталин	0,721	0,717	0,6

Таким образом для жидких веществ ошибку можно считать равной 0,5—0,8%. Для большинства же твердых порошкообразных веществ эта ошибка не превышает 2% и только для нескольких «плохо упаковывающихся» веществ разброс данных доходил до 5%.

В качестве объектов исследования был прежде всего избран ряд Вернера — Миолати (причем для двухвалентной платины в качестве ацидогруппы брались хлор, бром, иод и группа NO_2), целый ряд изомеров, а также некоторые другие соединения.

Ниже приводятся данные измерений для соединений двухвалентной платины (табл. 2); четырехвалентной (табл. 3) и так называемой трехва-

Таблица 2

Диамагнитная восприимчивость комплексных соединений двухвалентной платины

Вещество	$-\chi_{\text{опытн.}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{вычисл.}} \cdot 10^6$
$(NH_4)_2[PtCl_4]$	141,7	141,6
$Na_2[PtCl_4]$	127,2	128,6
$K_2[PtCl_4]$	145,2	144,8
$K_2[PtCl_3(NO_2)]$	134,1	131,3
$K_2[PtCl_2(NO_2)_2]$ цис	118,7	117,9
$K_2[PtCl(NO_2)_3]$	99,7	104,4
$K_2[Pt(NO_2)_4]$	88,3	91
$K[PtCl_3(NH_3)]$	119,5	121,6
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ цис	99,1	98,4
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ транс	99,4	98,4
$[Pt(NO_2)Cl(NH_3)_2]$ цис	86,7	84,9
$[Pt(NO_2)Cl(NH_3)_2]$ транс	87,0	84,9
$[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$ цис	73,8	71,5
$[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$ транс	71,7	71,5
$[PtBr_2(NH_3)_2]$ цис	115,6	118,7
$[PtBr_2(NH_3)_2]$ транс	121,8	118,7
$[PtJ_2(NH_3)_2]$ цис	148,8	144,1
$[PtJ_2(NH_3)_2]$ транс	139,9	144,1
$[Pt(NH_3)_3(NO_2)]Cl$	99,0	100
$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$	116,4	113,5
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	126,0	128,6
$[Pt(NH_3)_4]Br_2$	149,0	151
$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$	123,4	119,6
$[Pt(NH_3)_4]J_2$	186,2	183
$[Pt(NH_3)_4](NO_2)_2$	102	102,2
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	187,3	196,8
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_3(NH_3)_2]$*	300,8	295,2
$[Pt(NH_3)_3Cl][PtCl_3(NH_3)]$	193,3	196,8
$[PtCl(NH_3)_3]_2[PtCl_4]$*	300,8	295,2
$\{Pt[SC(NH_2)_2]_4\}Cl_2$	246,5	246,8
$\{Pt[SC(NH_2)_2]_2(NH_3)_2\}Cl_2$ транс	191,9	187,7
$PtCl_2(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)$	113,2	(113)
$PtCl_2$	54	—

Таблица 3

Диамагнитная восприимчивость комплексных соединений четырехвалентной платины

Вещество	$-\chi_{опытн.} \cdot 10^6$	$-\chi_{вычисл.} \cdot 10^6$
$(NH_4)_2[PtCl_6]$	173,6	174,2
$Na_2[PtCl_6]$	161,2	161,2
$K_2[PtCl_6]$	177,5	177,4
$K[Pt(NH_3)Cl_5]$	159,5	156,5
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ цис	134,3	135,6
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ транс	134,3	135,6
$[PtCl_3(NH_3)_3]Cl$	152,5	153
$[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$	166,1	170,4
$[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$	188,3	187,8
$[PtCl(NH_3)_5](NO_3)_3$	175,1	174,3
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	209,1	205,2
$Pt(OH)_2(NH_3)_2Cl_2$	104,6	(104,6)
$PtCl_4(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)$	148,5	(148,5)
$PtCl_4$	93	—

лентной (табл. 4). В первом столбце указано вещество, во втором — опытная молекулярная диамагнитная восприимчивость X, а в третьем — вычисленная аддитивно по восприимчивости отдельных групп и связей.

Таблица 4

Диамагнитная восприимчивость соединений так называемой «трехвалентной» платины

Состав	$-\chi_{опытн.} \cdot 10^6$
$PtCl_3(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)$	136,4
$Pt(OH)(NH_3)_2Cl_2$	62,5
$PtCl_3$	66,7
Pt_2O_3	37,7

Из приведенных в табл. 2 тридцати двух соединений в литературе [1] были известны данные для 10 веществ.

В некоторых случаях наши данные хорошо совпадают с литературными (5 случаев); в других случаях отклоняются от прежних *.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Некомплексные ионы во внешней сфере

Известно, что некомплексным ионам, как Cl^-, Br^-, J^-, NO^-_3 и др., можно приписать определенное значение магнитной восприимчивости. Эти значения сохраняются в ряде солей. В работе Трю [3] дано критическое рассмотрение этого вопроса и показано, что можно удовлетворительно передать диамагнитные восприимчивости ряда солей, если принять следующие значения для диамагнитных восприимчивостей ионов: Cl^-— 23,4 ± ± 1,3; Br^-—34,6 ± 1,6, J^-— 50,6 ± 1,6; NO_3^-— 18,9; Na^+— 6,8; K^+—

* Укажем на то, что Бильц [2], приводя в своей работе данные из статьи Розенбома [1], завышает их в 10 раз. Повидимому, он не заметил, что у Розенбома вместо общепринятого множителя 10^{-6} взят 10^{-7}. Следует также указать на опечатку в статье Дорфмана и Кикоина, где отсутствуют коэффициенты при группах $[NH_3PtCl_3]$ и $[(NH_3)_3PtCl]$. Эти вещества в табл. 2 помечены звездочкой. Эта опечатка вошла в «Tables Annuelles de Constantes et Données Numeriques», 1937.

—14,9; NH_4^+—13,3 и т. д. Действительно, для бинарных солей типа (Na^+, K^+)(Cl^-, Br^-, J^-) получаются при использовании этих значений совпадения с опытом в пределах одного процента.

Возникает вопрос о том, сохраняются ли в комплексных солях те же значения д. в. для некомплексных ионов во внешней сфере. Ответ на это дает табл. 5. В первом столбце указаны пары соединений с одним и тем же комплексным ионом. Разница диамагнитных восприимчивостей дает разность значений для двух ионов (столбец второй). Наконец, в третьем столбце дана разность приведенных выше восприимчивостей тех же ионов, полученная из рассмотрения всего материала по некомплексным солям.

Из табл. 5 можно сделать вывод, что значения диамагнитных восприимчивостей обычных ионов примерно сохраняются и при переходе к комплексным соединениям. В случае соединений четырехвалентной платины совпадение лучше, чем в двухвалентной. В случае иода отклонение достигает примерно двух единиц. Но следует указать, что и в случае обычных солей диамагнитный инкремент иода сохраняется хуже, чем, например, хлора и брома.

Таблица 5

	$-\chi_{опытн.} \cdot 10^6$	$-\chi_{вычисл.} \cdot 10^6$
$K_2[PtCl_4] - Na_2[PtCl_4]$	$K^+ - Na^- =$ 9,5	8,1
$K_2[PtCl_6] - Na_2[PtCl_6]$	$K^+ - Na^+ =$ 8,15	8,1
$(NH_4)_2[PtCl_4] - Na_2[PtCl_4]$	$NH_4^+ - Na^+ =$ 7,25	6,5
$(NH_4)_2[PtCl_6] - Na_2[PtCl_6]$	$NH_4^+ - Na^+ =$ 6,2	6,5
$[Pt(NH_3)_4]Br_2 - [Pt(NH_3)_4]Cl_2$	$Br^- - Cl^- =$ 11,5	11,2
$[Pt(NH_3)_4]J_2 - [Pt(NH_3)_4]Br_2$	$J^- - Br^- =$ 18,6	16
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 - [Pt(NH_3)_5Cl](NO_3)_3$	$Cl^- - NO_3^- =$ 4,4	4,5

Поскольку у нас есть измерения для $[Pt(NH_3)_4](NO_2)_2$, мы имеем возможность определить значение восприимчивости иона NO_2. Как будет видно далее, усредненная суммарная восприимчивость иона $Pt(NH_3)_4^{++}$ лежит около 81,5 ± 0,3. Это дает для NO_2— значение — 10,25 ± 0,15. Из отдельных соединений, например $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 - [Pt(NH_3)_4](NO_2)_2$, получается — 11,4, а из $[Pt(NH_3)_4Br_2 - [Pt(NH_3)_4](NO_2)_2$—11,1.

Повидимому, восприимчивость иона NO_2^- лежит между — 11,4 и —10,3.

Инкременты восприимчивостей связей платины с другими атомами и молекулами во внутренней сфере комплексной молекулы

Как известно, существуют попытки приписать атомам в молекуле определенные значения диамагнитных восприимчивостей. С помощью этих атомных инкрементов может быть рассчитана восприимчивость разных молекул. Паскаль широко применил этот метод и показал, что в ряде случаев (в частности, для органических соединений) имеет место аддитивность. Следует указать, что аддитивность диамагнитной восприимчивости хуже выполняется, чем, например, аддитивность рефракций. Это видно хотя бы из того, что приходится вводить ряд поправок (например, на одну, две или три двойные связи, на кольцевую структуру и т. д.). Это показывает, что д. в. чувствительна к изменению характера связи между атомами*.

В нашем случае представляло интерес выяснить, может ли наблюдаемая восприимчивость комплексной молекулы быть представлена как сумма восприимчивостей отдельных связей и групп.

* Отметим, что иногда в силу случайной компенсации сумма д. в. ионов равна сумме д. в. атомов, поскольку д. в. положительного иона меньше, а отрицательного иона больше, чем нейтрального атома.

Если в соединениях $(NH_4)_2[PtCl_4]$, $Na_2[PtCl_4]$ и $K_2[PtCl_4]$ взять обычные значения восприимчивостей ионов NH_4^+, Na^+ и K^+, то получаем для связи Pt — Cl (в комплексах двухвалентной платины) инкремент восприимчивости $Pt - Cl = (-28{,}75 \pm 0{,}35) \cdot 10^{-6}$ (в дальнейшем мы будем опускать множитель 10^{-6}).

Далее из соединений: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[(NH_3)_4Pt]\ [PtCl_4]$, $[(NH_3)_4Pt]\ [NH_3PtCl_3]_2$, $[NH_2PtCl_3]\ [(NH_3)_3PtCl]$ и $(NH_3)_3PtCl]_2[PtCl_4]$ находим для суммы восприимчивостей $Pt - Cl + Pt - NH_3 = -49{,}2$.

Если $Pt - Cl = 28{,}75$, то для $Pt - NH_3$ находим — 20,45.

С другой стороны, из $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, Br_2 и J_2 находим для $Pt - NH_3$ $-20{,}3 \pm 0{,}8$.

Таким образом, можно принять для восприимчивости $Pt - NH_3$ (в двухвалентных соединениях) величину — 20,45.

Из комплексов без внешней сферы $[(NH_3)_2Cl(NO_2)Pt]$ (цис и транс) и $[(NH_3)_2Cl_2Pt]$ находим $Pt - NO_2 = -16{,}35$.

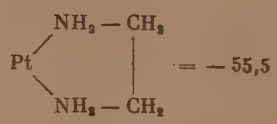
Из $K_2[Pt(NO_2)_4]$ получаем $Pt - NO_2 = 14{,}6$, из $[(NH_3)_3NO_2Pt]Cl$ получаем $Pt - NO_2 = 14{,}25$, а из $K_2[PtCl_3NO_2]$, $K_2[PtCl_2(NO_2)_2]$ и $K_2[PtCl(NO_2)_3]$ — 14,9.

Таким образом, в качестве среднего значения $Pt - NO_2$ можно принять $15{,}3 \pm 1$.

Для связей платины со всей молекулой тиомочевины имеется мало данных.

Можно принять, что $Pt - SC(NH_2)_2 \cong -50$.

Аналогично находим для инкрементов (в комплексных соединениях двухвалентной платины) $Pt - Br = -38{,}9 \pm 1{,}55$; $Pt - J = -51{,}6 \pm 2{,}1$ и



Полная сводка дана в табл. 6.

Таблица 6

Инкременты диамагнитных восприимчивостей комплексных соединений двухвалентной платины

	$-\chi \cdot 10^6$
Pt — Cl	$28{,}75 \pm 0{,}35$
Pt — NH_3	20,45
Pt — NO_2	$15{,}3 \pm 1$
Pt — $SC(NH_2)_2$	50
Pt — Br	$38{,}9 \pm 1{,}55$
Pt — J	$51{,}6 \pm 2{,}1$
$Pt(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)$	55,5

В какой мере эти значения описывают опыт по всем соединениям, можно видеть из табл. 2, где в третьем столбце приведены вычисленные диамагнитные восприимчивости. Как видно, разница между $\chi_{опытн.}$ и $\chi_{вычисл.}$ не превышает нескольких процентов.

Такие же расчеты были сделаны и для соединений четырехвалентной платины. При этом получены следующие инкременты (табл. 7).

Таблица 7

Инкременты диамагнитных восприимчивостей комплексных соединений четырехвалентной платины

Pt — Cl	24,6
Pt — NH_3	18,6 ± 0,6
Pt — ($NH_2CH_2CH_2NH_2$)	(50,1)
Pt — OH	(9,1)

Сравнение опытных и вычисленных значений (см. табл. 3) показывает в этом случае совпадение лучшее, чем для соединений двухвалентной платины. Цифры, взятые в скобки, менее надежны, так как они получены из недостаточного количества соединений.

Отметим, что инкременты соединений четырехвалентной платины меньше (по абсолютной величине), чем двухвалентной:

$$\overset{IV}{Pt} - Cl = -24{,}6; \quad \overset{II}{Pt} - Cl = -28{,}75; \quad \overset{IV}{Pt} - NH_3 = 18{,}6;$$
$$\overset{II}{Pt} - NH_3 = 20{,}45.$$

Это связано с разным валентным состоянием (d^2sp^3 и dsp^2).

Возможно, что в некоторых случаях отклонение рассчитанной величины от опытной в известной мере объясняется неточностью опыта из-за плохой «упаковываемости» порошка. В подобных случаях разброс опытных данных при измерении разных образцов одного и того же вещества несколько больше, чем в других случаях. Это относится, например, к $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

Диамагнитная восприимчивость изомеров

В числе исследованных нами веществ имеется шесть пар геометрических изомеров. В двух случаях для цис- и транс-соединений $[Pt(NH_3)_2J_2]$ и $[Pt(NH_3)_2Br_2]$ получаются неодинаковые значения.

В остальных случаях геометрическая изомерия не влияет на диамагнитную восприимчивость, поскольку значения совпадают в пределах ошибок опыта. Вообще следует указать, что при наличии иода аддитивность выполняется хуже, чем в других случаях. Возможно, что речь идет о случайных ошибках опыта, поскольку в случае $[PtBr_2(NH_3)_2]$ транс-изомер имеет большую восприимичвость, чем цис, а в $[PtJ_2(NH_3)_2]$ наблюдается обратное. В первом случае отклонение от среднего значения составляет ± 3, 1, а во втором ± 4,2. В других случаях отличия составляют ± 0,15; ± 1,05 или же наблюдается полное совпадение. Из этого можно сделать вывод, что геометрическая изомерия в пределах ошибок опыта либо совсем не сказывается, либо сказывается мало на диамагнитной восприимчивости.

Гидраты

Нами были изучены также комплексные соединения платины, содержащие воду. Соответствующие данные приведены в табл. 8: д. в. жидкой воды равна — $12{,}96 \cdot 10^{-6}$, а льда — $12{,}6 \cdot 10^{-6}$. Если воспользоваться последним значением, то по аддитивной схеме получаются значения, приведенные в третьем столбце табл. 8. (Во втором столбце приведены опытные величины.) Аддитивность выполняется в пределах нескольких процентов. В тех случаях, когда количество кристаллизационной воды невелико, возможна ошибка из-за недостаточной точности состава.

Таблица 8

Диамагнитная восприимчивость комплексных соединений платины, содержащих воду

	$-\chi_{опытн.} \cdot 10^6$	$-\chi_{вычисл.} \cdot 10^6$
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$	147	141,2
$[Pt(NH_3)_4]Br_2\ 1^1/_2\ H_2O$	171	169,9
$K[PtNH_3Cl_3]H_2O$	136	134,2
$K[PtNH_3Cl_5]H_2O$	168,8	169,1
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl \cdot H_2O$	169,8	165,6
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4 \cdot H_2O$	213,5	217,8
$Na_2[PtCl_3]\ 6\ H_2O$	238,9	236,8

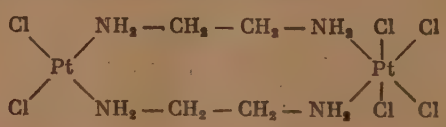
Комплексные соединения так называемой «трехвалентной» платины

В литературе описаны соединения, в которых по формульному составу можно заподозрить наличие трехвалентной платины. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев [4] получили соединения состава $Pt(NH_3)_2Cl_2OH$ и $Pt(NH_2CH_2CH_2NH_2)Cl_3$. Первое вещество очень неустойчиво. Оно разлагается под действием паров аммиака уже в сухом виде. Разлагается оно также под действием горячей воды. Второе соединение, наоборот, очень устойчиво и может быть перекристаллизовано из горячей воды. Велер и Мартин [5] также полагали, что могут существовать соединения трехвалентной платины. Нагревание как $PtCl_2$, так и $PtCl_4$ до температуры 350—400° в атмосфере хлора приводит к веществу, отличающемуся по виду и свойствам от исходных веществ. Анализ получающегося вещества отвечает формуле $PtCl_3$. Из этого вещества может быть получен окисел, отвечающий формуле Pt_2O_3.

Вопрос о том, существуют ли соединения трехвалентной платины, исчерпывающим образом может быть решен путем определения магнитной восприимчивости. Легко видеть, что соединения трехвалентной платины должны быть парамагнитны, независимо от того, будет ли связь ковалентной или ионной. Действительно, в первом случае из четного числа электронов платины в связях использовано нечетное число электронов; во втором случае ион Pt^{+++} также содержит нечетное число электронов.

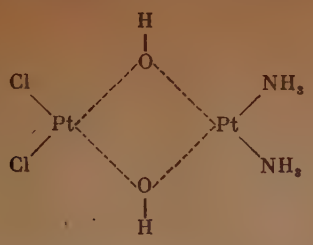
Все указанные соединения были нами синтезированы по методам, описанным авторами. Измерения магнитной восприимчивости показали, что они диамагнитны. Полученные значения д. в. приведены в табл. 4. Таким образом отпадает предположение о трехвалентной платине в этих соединениях.

Возможно, что $PtEnCl_3$ имеет структуру



В этом случае по аддитивной схеме д. в. должна быть равна — 261,5. Опыт дает — 272,8. Ошибка составляет 4,2%. При этом следует указать, что значение инкремента Pt—En известно нам из небольшого количества соединений.

Что касается неустойчивого $Pt(NH_3)_2Cl_2OH$, то трудно установить его структурную формулу. Во всяком случае, это не соединение типа $[Pt(NH_3)_4]^{++}[PtCl_4(OH)_2]$, так как такой формуле отвечает д. в. 198, 4, между тем как опыт дает для двойной формулы 125. Не исключена возможность структурной формулы



В этом случае на долю каждой группы OH приходится инкремент д. в., равный — 13,3. По нашим данным для одной связи Pt — OH инкремент равен — 9,1 (см. табл. 7). Увеличение может быть обусловлено тем, что в данном соединении группа OH связана с двумя атомами платины в другом валентном состоянии $>\overset{+}{O}$—H. Кстати, такая структура с лабильной связью оксониевого типа должна отвечать неустойчивой молекуле, что и подтверждается опытом.

Следует, однако, указать, что приведенная нами структурная формула является предположительной и однозначно не доказана. Утвердительно можно лишь считать, что описанные в литературе соединения «трехвалентной» платины в действительности не являются таковыми. Это диамагнитные вещества более сложного строения, содержащие, повидимому, двух- и четырехвалентную платину.

Расчет диамагнитной восприимчивости платины

Теоретический расчет д. в. сложных молекул является в настоящее время непосильной задачей. Иначе обстоит в случае атомов и атомарных ионов. Теория дает для диамагнитной восприимчивости иона или атома выражение

$$X = -\frac{e^2N}{6mc^2}\sum \bar{r}^2 = -2{,}82\cdot 10^{10}\sum \bar{r}^2. \qquad (1)$$

Есть разные методы для вычисления члена, стоящего под знаком суммы. Эффективным оказался метод Слетера. При этом для электронов используется функция

$$\psi = r^{(n_1-1)}\cdot e^{-\frac{Z-S}{n_1}r}. \qquad (2)$$

Расчет приводит к формуле (3)

$$X = -0{,}79\cdot 10^{-6}\sum \frac{n_1^2\left(n_1+\frac{1}{2}\right)(n_1+1)}{(Z-S)}. \qquad (3)$$

Эффективные квантовые числа n_1 получаются путем замены главных квантовых чисел, 1, 2, 3, 4, 5, 6 значениями 1, 2, 3; 3, 7; 4; 4, 2.

Для вычисления эффективного заряда ядра $(Z-S)$ по отношению к электронам каждой оболочки Слетер дал рецепт, указывающий значения S, т. е. констант экранирования, обусловленного более глубокими электронами. Для электронов той же подгруппы, как и рассматриваемый электрон, берется значение $S = 0{,}35$.

Для 1 s электрона $S = 0{,}3$.

Для электронов, имеющих квантовое число на единицу меньше, чем рассматриваемый электрон, $S = 0{,}85$. Для всех более глубоких электронов (с главным квантовым числом n — 2; n — 3 и т. д.) $S = 1$. Если рассматриваются d и f оболочки, то в этом случае для всех остальных электронов

(с меньшим и даже с тем же главным квантовым числом) $S = 1$. Однако вычисленные таким образом д. в. заметно больше опытных.

Энгюс [6] несколько видоизменил рецепт Слетера, пытаясь отдельно учесть эффективный заряд для s и p электронов в пределах одного и того же главного квантового числа. Но при этом Энгюс оставил без внимания условия расчета для d и f электронов. Эта поправка улучшает расчет. Но сопоставление с опытом показывает, что в случае атомов с d и f электронами, по Энгюсу все же получаются завышенные значения. Особенно это относится к ионам, у которых d электроны являются последними, т. е. для таких, как Cu^{++}, Ag^{+}, Au^{+}, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}.

Так как нас в данной работе интересует платина, то мы не могли остановиться на расчетном методе Энгюса. Этот автор получает завышенные значения, потому что рецепт Слетера переоценивает экранирование d и f электронов. В связи с этим мы видоизменили расчет. Мы принимаем, что в случае d и f электронов константа экранирования равна 1 для всех электронов с меньшими квантовыми числами (т. е. для электронов с $n - 1$, $n - 2$ и т. д.). Что же касается других подгрупп, но с тем же главным квантовым числом, то для них берется $s = 0{,}85$. Для иллюстрации расчета приводим табл. 9, где даны эффективные заряды, по которым мы рассчитали д. в. платины в результирующем синглетном состоянии, когда последние 10 электронов все являются 5 d электронами ($5\,d^{10}$). Естественно, что расчет дает диамагнитную часть восприимчивости. Это относится в первую очередь к атомам и ионам в синглетном состоянии, когда все электроны спарены, например к атомам и ионам с последней оболочкой s^2p^6 или d^{10}. Возможны вычисления и для других случаев, например для $Pt^{++}(d^8)$ или Pt^{++++} (d^6), в предположении, что ионы находятся не в основном состоянии и что все электроны спарены. В противном случае ион был бы парамагнитным, ибо диамагнитный член перекрывался бы спиновым парамагнетизмом.

Таблица 9

Константы экранирования для Pt

	$z - s$
$1\ s^2$	$78 - 0{,}3 = 77{,}7$
$2\ s^2$	$78 - 2 \cdot 0\ 85 - 0{,}35 = 75{,}95$
$2\ p^6$	$78 - 2 \cdot 0{,}85 - 7 \cdot 0{,}35 = 73{,}85$
$3\ s^2$	$78 - 2 - 8 \cdot 0{,}85 - 0{,}35 = 68{,}85$
$3\ p^6$	$78 - 2 - 8 \cdot 0{,}85 - 7 \cdot 0{,}35 = 66{,}75$
$3\ d^{10}$	$78 - 2 - 8 - 8 \cdot 0{,}85 - 9 \cdot 0{,}35 = 58{,}05$
$4\ s^2$	$78 - 2 - 8 - 18 \cdot 0{,}85 - 0{,}35 = 52{,}35$
$4\ p^6$	$78 - 2 - 8 - 18 \cdot 0{,}85 - 7 \cdot 0{,}35 = 50{,}25$
$4\ d^{10}$	$78 - 2 - 8 - 18 - 8 \cdot 0{,}85 - 9 \cdot 0{,}35 = 40{,}05$
$4\ f^{14}$	$78 - 2 - 8 - 18 - 18 \cdot 0{,}85 - 13 \cdot 0{,}35 = 30{,}15$
$5\ s^2$	$78 - 2 - 8 - 18 - 32 \cdot 0{,}85 - 0{,}35 = 22{,}45$
$5\ p^6$	$78 - 2 - 8 - 18 - 32 \cdot 0{,}85 - 7 \cdot 0{,}35 = 20{,}35$
$5\ d^{10}$	$78 - 2 - 8 - 18 - 32 - 8 \cdot 0{,}85 - 9 \cdot 0{,}35 = 8{,}05$

Для сравнения данных по нашему методу с расчетом по Энгюсу приводим табл. 10. Как видно, наши расчетные данные всегда ближе к опыту. Если d-электроны являются внутренними (например, Br^{-}, J^{-}, Kr, Xe), то разница между расчетами Энгюса и нашими невелика. Если же d-элект-

роны являются периферическими (Cu^+, Ag^+, Au^+, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}), то разница уже значительна. Для этих ионов в последнем столбце приведены данные Кидо.

Таблица 10

Диамагнитные восприимчивости ($-X \cdot 10^6$)

	Расчет по Энгюсу	Расчет по нашему методу	Наиболее вероятные опытные значения
Kr	29,33	28,10	28
Xe	44,78	42,41	42,4
Br^-	36,65	35,20	34,6 ± 1,6
J^-	55,32	52,41	50,6 ± 1,6
Cs^+	37,21	35,21	35
Cu^+	19,3	14,9	16
Ag^+	42,1	32,5	26,2
Au^+	58,4	44,9	44,9
Zn^{++}	15,5	12,3	12,8
Cd^{++}	33,9	27,0	20,3
Hg^{++}	47,6	37,7	36,6
Pt (d^{10})	72,4	54,9	—
(Pt^{++})	51,9	40,8	—
(Pt^{++++})	37	30,1	—

Если рассчитать д. в. в предположении, что связь чисто ионная, и использовать для Pt^{++} значение 40,8, то оказывается, что опытная восприимчивость всегда по абсолютной величине меньше вычисленной в среднем на 24 единицы. Точно так же, если для Pt^{++++} взять значение 30,1, то вычисленные восприимчивости комплексных соединений четырехвалентной платины (при допущении ионной структуры) всегда меньше опытных в среднем на 18,6.

Предположение о чисто ионной связи имело бы некоторые основания, если бы иону Pt^{++} можно было приписать д. в. $= -16{,}8 \cdot 10^{-6}$. Невозможно, однако, допустить, чтобы ион Pt^{++} при наличии восьми d-электронов при $n = 5$ ($5\,d^8$) имел такую малую восприимчивость (меньше чем Sr^{++}, Cd^{++}, Ba^{++} и др.).

Точно так же для ионной модели пришлось бы допустить слишком малую д. в. у иона Pt^{++++} ($-11{,}5 \pm 6$). Таким образом отпадает предположение о том, что комплексные соединения платины построены из элементарных ионов и в том числе из диамагнитного иона Pt^{++}. Это является лишним доказательством того, что определяющую роль играют ковалентные связи.

Теория показывает, что диамагнитную восприимчивость молекулы можно представить как алгебраическую сумму двух слагаемых. Первое слагаемое (с отрицательным знаком) имеет форму уравнения (1). Второе слагаемое является суммой, в которую входят недиагональные матричные элементы углового момента и частоты, соответствующие переходам [7]. Второе слагаемое имеет положительный знак. Таким образом, при наличии ковалентных связей для диамагнитной восприимчивости получается меньшее значение (по абсолютной величине). В случае комплексных соединений платины опыт показывает, что абсолютное значение д. в. значительно понижено по сравнению с суммой как ионных, так и атомных инкрементов. Это, повидимому, связано с обменом d-электронов, образующих ковалентные связи. Такая особенность (понижение д. в.) наблюдается у тяжелых атомов-комплексообразователей с внешними d-электронами, участвующими в ковалентном обмене с электронами других атомов во внутренней сфере комплекса.

Особо надо подчеркнуть, что в случае чисто ионных связей мы наблюдали бы следующие восприимчивости:

у $K_3[Pt(NO_2)_4]$	— 113,8,	вместо	опытного	значения	— 88,3
у $PtJ_2(NH_3)_2$ цис	— 175	»	»	»	— 148,3
у $PtJ_2(NH_3)_2$ транс	— 175	»	»	»	— 139,9

Но не только наличие иода и нитрогруппы во внутренней сфере комплекса обусловливает ковалентную связь.

В случае $[Pt(NH_3)_4Cl_2$ опыт дает — 126, между тем для ионной модели получилось бы — 153,6 (разница 27,6); точно так же для $[Pt(NH_3)_4]Br_2$ опытное значение (—149) на 27 меньше ионного (—176). В случае $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2$ разница составляет —26,4. Это указывает на то, что необоснованно рассматривать связь $Pt—NH_3$ как ион-дипольную. Это связь, в которой большую роль играет состояние $Pt—\overset{+}{N}H_3$, когда пара электронов обменивается между азотом и платиной.

Галогениды платины $PtCl_2$ и $PtCl_4$

Эти вещества, равно как и $PtCl_3$, были нами получены по описанным в литературе методам.

Из значения $X = -54 \cdot 10^{-6}$, найденного для $PtCl_2$, можно заключить, что решетка не ионная. Действительно, в этом случае на долю восприимчивости платины выпало бы значение $54—2 \cdot (23,4 \pm 1,3) = 7,2 \pm 2,6$, что явно слишком мало.

К сожалению, решетка $PtCl_2$ неизвестна. Во всяком случае, из величины 54 находим среднее значение Pt — Cl, равное — 27. Это величина, близкая к значению восприимчивости связи Pt—Cl в ионе $PtCl_4^{--}$ (равному — 28,75).

Иначе говоря, получается величина, близкая к той, которая наблюдается, когда платина «комплексно» связана с хлором. Представляет интерес выяснить, не сходна ли решетка $PtCl_2$ с решеткой $PdCl_2$, где каждый палладий окружен в плоскости четырьмя хлорами, а каждый хлор связан с двумя атомами палладия.

Для $PtCl_4$ получена величина $-93 \cdot 10^{-6}$. Очевидно, связь не ионная, ибо восприимчивость одних только четырех ионов хлора равна $93,6 \pm 5,2$. Для среднего значения связи Pt — Cl получается значение —23,2, близкое к значению этой связи в ионе $PtCl_6^{--}$ (= —24,6).

В отношении этого вещества представляет интерес выяснить, построено ли оно по типу тетрамерных соединений PtR_3Cl, где в четырех из восьми вершин куба размещены PtR_3, а в остальных четырех — атомы хлора. В этом случае выполняется квазикоординационное число 6, поскольку атом Pt в своей вершине связан с тремя группами R (например CH_3) и с тремя хлорами. Если так, то $PtCl_4$ можно было бы приписать формулу $(PtCl_3)^+Cl^-$. Этот вопрос требует дальнейшего выяснения.

Что касается соединения $PtCl_3$, то найденный диамагнетизм ($X = -66,7 \cdot 10^{-6}$) показывает, что тут нет трехвалентной платины. Это вещество, повидимому, может быть либо своеобразным молекулярным соединением двух- и четырехвалентной платины, либо полимером (например, димером Pt_2C_6). Найденная величина диамагнитной восприимчивости не позволяет сделать однозначный вывод о структуре этого соединения.

ВЫВОДЫ

1. Измерены диамагнитные восприимчивости 35 комплексных соединений двухвалентной платины и 17 соединений четырехвалентной.

2. Некомплексные ионы внешней сферы NH_4^+, Na^+, K^+, Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^- в этих соединениях имеют те же диамагнитные восприимчивости, как и в обычных солях.

Найдена диамагнитная восприимчивость иона NO_3^-.

3. Диамагнитные восприимчивости измеренных веществ приблизительно подчиняются правилу аддитивности и могут рассматриваться как суммы восприимчивостей (инкрементов) отдельных связей и групп. Отклонение от аддитивности не превышает нескольких процентов.

4. Цис- и транс-изомеры имеют одинаковые восприимчивости. Отклонения наблюдаются в изомерных молекулах $[PtBr_2(NH_3)_2]$ и $[PtJ_2(NH_3)_2]$.

5. Измерены восприимчивости нескольких соединений так называемой трехвалентной платины. Найденный диамагнетизм показывает, что в этих соединениях платина не является трехвалентной.

6. При расчете диамагнитной восприимчивости атомов и ионов по методу Слетера и Энгюса получаются завышенные значения из-за переоценки экранирования *d*-электронов. Нами дан несколько видоизмененный метод расчета, приводящий к лучшему совпадению с опытом. Рассчитаны значения восприимчивостей комплексных соединений платины в предположении ионной модели.

Опытные значения всегда значительно меньше, что указывает на значительную роль ковалентных связей во внутренней сфере комплекса.

Уменьшение диамагнитной восприимчивости (по абсолютной величине) имеет место в комплексообразователях с внешними *d*-электронами и обусловлено, повидимому, участием *d*-электронов в образовании обменных, ковелентных связей.

7. Измерены диамагнитные восприимчивости $PtCl_2$, $PtCl_3$ и $PtCl_4$. Связи в указанных соединениях не ионного типа. Найденные средние значения восприимчивостей близки к значениям тех же связей в комплексных соединениях.

Академия Наук СССР
Институт общей и неорганической химии
Москва

Поступила
13. IX. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Feytis, Compt. Rend., **152**, 708, 1911; Rosenbohm, Z. phys. Chem., **93**; 693, 1919; Дорфман и Кикоин, Phys. Z. der Sowjetunion, **3**, 421 1933, А. А. Гринберг, Изв. Института по изучению платины, **10**, 247, 1932; Bose und Bhar, Z. Phys., **48**, 716, 1928; Guthrie Bourland, Phys. Rev., **37**, 303, 1931; Klemm, Jakobi, Tilk, Z. anorg. allgem. Chem., **201**, 1, 1931.
2. Biltz, Z. anorg. allgem. Chem., **170**, 161, 1928.
3. Trew, Trans. Farad. Soc., **37**, 476, 1941.
4. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев, Изв. Института по изучению платины, в. 7, 124, 1929.
5. Wöhler u. Martin, Ber., **42**, 3958, 1909.
6. W. R. Angus, Proc. Roy. Soc., London, **A 136**, 569, 1932.
7. J. H. van Vleck, Theory of Electric and Magnetic Sucseptibilities, Oxford Univ. Press, 275, 1932.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА ОКИСИ ЦИНКА И ДРУГИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ АДСОРБИРОВАННЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин

1. Введение

Работами последних лет показано, что разнообразные органические красители в виде микрокристаллов или осажденной твердой пленки обнаруживают внутренний фотоэффект в спектральной области поглощения красителя и ведут себя, как типичные полупроводники [1].

Для понимания механизма фотореакций с участием красителей, адсорбированных на поверхности кристаллических тел, как, например, фотосенсибилизации красителем разложения твердого тела, исключительно важно знать, способен ли краситель, нанесенный в молекулярно дисперсном состоянии на поверхность кристалла, участвовать в электронных процессах кристалла [2].

Адсорбция молекул красителей создает на поверхности кристалла дополнительные электронные уровни, которые, подобно локальным уровням примесей, могут служить поставщиками электронов в зону проводимости или, наоборот, захватывать из нее электроны при условии, если эти переходы не нарушают правил отбора.

При поглощении фотона молекулой адсорбированного красителя изменяется не только уровень ее электронной энергии, но также способность отдавать или воспринимать электрон; другими словами, изменяется ее элементарный окислительно-восстановительный потенциал, как это имеет место при фотосенсибилизации в растворах [2].

Возможность обмена электроном между адсорбированным красителем и кристаллом принимается одной из теорий фотографической сенсибилизации.

С этой точкой зрения, как известно, конкурирует теория передачи энергии от возбужденной светом адсорбированной молекулы красителя электрону кристалла без необходимости допущения переноса электрона [3]. В том и другом случае, если перемещаемые электроны попадают в зону проводимости кристалла, должна возникнуть проводимость последнего при освещении в области спектра, где расположена полоса поглощения красителя.

Действительно, для бромистого серебра, окрашенного эритрозином и цианиновыми красителями, было ранее показано, что оно делается проводящим при освещении не только в спектральной области собственной фотоэлектрической чувствительности, но также в пределах полосы поглощения красителя [4]. Недавно аналогичный эффект был установлен и для зерен бромистого серебра в фотографической эмульсии в условиях более сложного протекания процесса с участием окружающей желатины [5]. Наблюдаемые фототоки при действии света в области светочувствительности красителя были незначительными.

Бромистое серебро не представляет благоприятного объекта для такого рода опытов вследствие сопутствующего фотохимического разложения. Фотосенсибилизация полупроводников путем адсорбции красителей представляет с нашей точки зрения самостоятельный принципиальный интерес.

Поэтому нами была изучена фотоэлектрическая чувствительность окиси цинка, сернистого цинка, хлористого таллия, хлористого серебра и некоторых других порошкообразных полупроводников, на которые были адсорбированы из спиртового или ацетонового растворов органические красители различных классов.

Перечисленные полупроводники обладают достаточно резким краем спектра поглощения и собственной фотопроводимостью, начиная с длин волн 385—400 mμ. Это обстоятельство допускает удобное наблюдение появления фотоэлектрической чувствительности в видимой части спектра, возникающей после адсорбции красителей.

2. Методика эксперимента

Обнаружение и измерение спектрального распределения фотоэлектрической чувствительности исследуемых порошкообразных объектов было проведено с помощью метода конденсатора (Бергмана), широко используемого в настоящем цикле работ и описанного в предыдущих сообщениях [6]. Этот метод позволяет непосредственно регистрировать появление фотоэлектронов в неравномерно освещенных микрокристаллах исследуемого объекта по изменению емкости конденсатора.

Тонкий слой исследуемого вещества в порошкообразном виде зажимался между тонкими пластинками прозрачного изолятора и помещался между обкладками конденсатора. Освещение образца производилось через полупрозрачную обкладку конденсатора.

Под влиянием прерывистого освещения поток фотоэлектронов или положительных «дырок», диффундирующих из освещенных участков кристалла в неосвещенные, перезаряжает пластины конденсатора. Возникающее переменное фотонапряжение на конденсаторе усиливается с помощью лампового усилителя. Измерение спектральных кривых было проведено при частоте освещения в 150 Hz. В остальном применялась та же спектральная методика, какая была опубликована раньше [6].

Приводимые ниже в виде спектральных кривых значения фотоэлектрической чувствительности представляют собой отношение напряжения, возникающего на обкладках конденсатора при освещении объекта (измеряемое в вольтах на выходе усилителя), к величине падающей энергии монохроматического света в условных единицах. Следует отметить, что фотонапряжение, возникающее на конденсаторе при относительно небольших уровнях освещения (0,1—20 люкс), изменялось линейно.

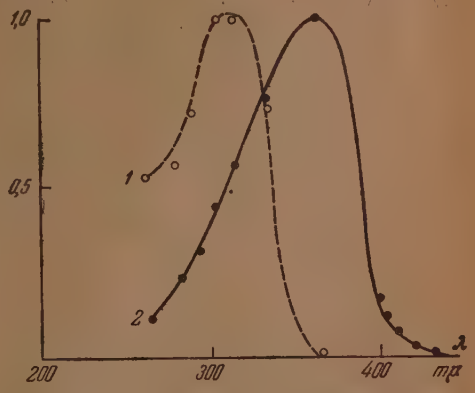


Рис. 1. Фотоэлектрическая чувствительность: 1 — ZnS; 2 — ZnO

Как было описано в предыдущем сообщении [6], наложение внешнего постоянного электрического поля на конденсатор позволяет различать полупроводники с различным типом внутреннего фотоэффекта (электронный, «дырочный», смешанный). Эта возможность основана на том, что под влиянием неравномерного освещения внутри микрокристаллов образуется градиент концентрации свободных зарядов (электронов, «дырок»), которые диффундируют в глубь микрокристаллов. В зависимости от знака носителя заряда (электрон, «дырка») и направления электрического поля наблюдается характерное изменение фотоэлектрической чувствительности, отражающее тип проводимости полупроводника. Такой дополнительный прием был использован нами и в данной работе.

Для всех изученных нами полупроводников была сначала определена кривая спектральной чувствительности собственного внутреннего фото-

эффекта. Для ZnO такая кривая была приведена в предыдущем сообщении и повторно воспроизводится ниже. Собственная спектральная фоточувствительность других полупроводников приведена на рис. 1 (ZnO и ZnS) и на рис. 2 (TlCl, TlBr и TlJ). CdO и PbO обнаруживали незначительный внутренний фотоэффект в близком ультрафиолете. В Sb_2O_3 фотоэлектрической чувствительности обнаружить не удалось. Табл. 1 содержит ориентировочные данные о величине фотоэлектрической чувствительности

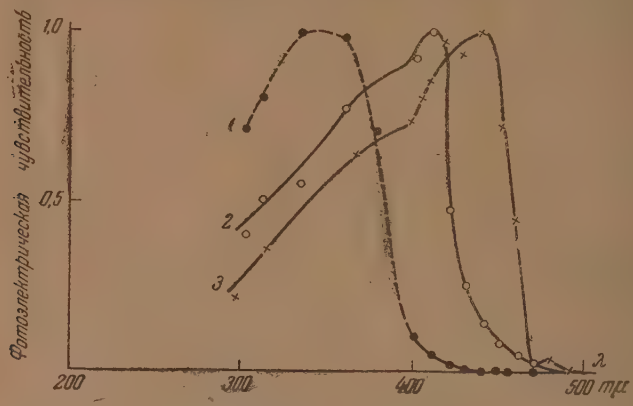


Рис. 2. Фотоэлектрическая чувствительность: *1* — TlCl; *2* — TlBr; *3* — TlJ

в спектральном максимуме для исследованных полупроводников, органических красителей в кристаллическом состоянии, а также и полупроводников, окрашенных растворами этих красителей*. Величины фотоэлектрической чувствительности выражены в условных единицах по отношению к ZnS, для которого величина фоточувствительности принята за 100.

Таблица 1

Относительная величина фотоэлектрической чувствительности полупроводников в спектральном максимуме по отношению к ZnS

Полупроводник	Без электрического поля	При электрическом поле—100 V
ZnS	100	100
TlCl	10—20	100—200
TlBr	80	400
TlJ	30	200
CdJ_2	50	50
AgCl	10	10
CdO	1—3	10
ZnO	0,5—1	100—200
Родамин В в порошке	0	0,2—0,4
ZnO окрашен родамином В	0,5	1—3
TlCl окрашен родамином В	0,2—0,5	1—3
Пинацианол в порошке	0,5—1	5—20
ZnO окрашен пинацианолом	0,01	0,1—0,3
Карбоцианиновые сенсибилизаторы в порошке	3—5	5—10
ZnO окрашен карбоцианиновыми сенсибилизаторами	—	0,5

Порошкообразные полупроводники окрашивались растворами красителей, принадлежащих к разным классам (эозин, эритрозин, родамин-В,

* В области спектра поглощения последних.

пинацианол, цианиновые и др.). В качестве растворителей применялись спирт и ацетон. Концентрация растворов изменялась в пределах от 10^{-3} до 10^{-5} моль/л. Окрашенные порошки длительно сушились в воздушной бане. С целью определения положения и протяжения полос поглощения красителей в адсорбированном состоянии были промерены спектральные кривые рассеяния света окрашенными порошками. Эти измерения производились с помощью фотоэлектрического регистрирующего спектрофотометра.

Параллельно были также определены спектры поглощения красителей в спиртовом или ацетоновом растворах и в твердых пленках красителей, осажденных из тех же растворов на кварцевые пластинки.

3. Результаты и их обсуждение

а) Фотосенсибилизация окиси цинка эозином и эритрозином. Наличие заметного внутреннего фотоэффекта у самих красителей в микрокристаллическом состоянии в области их видимой полосы погло-

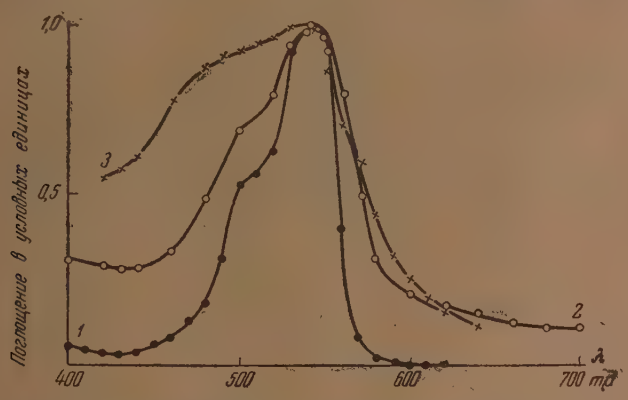


Рис. 3. Поглощение эозина: *1* — в растворе ацетона; *2* — в твердой пленке, осажденной из ацетонового раствора; *3* — в адсорбированном состоянии на ZnO

щения [1, 6] заставило поставить опыты в таких условиях и с такими объектами, когда не могло быть сомнений, что фотоэффект, наблюдаемый в окрашенном полупроводнике в видимой области, не обязан именно этой причине. С этой целью в первую очередь были использованы такие красители, которые в виде кристалликов или осажденных слоев не обнаруживали ни фотопроводимости, ни фотоэлектрической чувствительности в нашей установке.

К таким красителям принадлежат эозин и эритрозин; они относятся к типичным фотохимическим сенсибилизаторам в растворах.

Во всех случаях адсорбция красителей производилась из разбавленного спиртового или ацетонового раствора в концентрации 10^{-4}— 10^{-5} моль/л, обеспечивающего молекулярную дисперсность красителя в растворе. Этим путем мы стремились создать условия, препятствующие агрегации красителя при адсорбции в крупные частицы, которые для остальных красителей, как родамин В, пинацианол и др., обнаруживают внутренний фотоэффект. Окраска, принимаемая порошками после адсорбции, была слабой и в ряде случаев слабее окраски раствора. Измерения адсорбции не производились.

Характер полосы поглощения красителя, адсорбированного на поверхности ZnO, мало отличался от вида полосы разбавленного ацетонового

раствора, при наличии некоторого смещения и расширения, как это иллюстрируется рис. 3, 4, 5, на которых приведены спектры поглощения эозина, эритрозина и родамина В в растворе ацетона. На этих же рисунках для сравнения изображены спектры поглощения тех же красителей в твердых пленках, осажденных из ацетонового раствора, и в адсорбированном состоянии на ZnO. Полосы поглощения красителей в адсорбированном состоянии на ZnO имеют примерно тот же вид, что и полосы твердых пленок красителей, однако ряд фактов не давал повода предполагать агрегацию красителя при адсорбции. Например, в случае эозина и родамина В окрашенная окись цинка обнаруживала интенсивную флуоресценцию красителя, свидетельствующую о молекулярной его дисперсности.

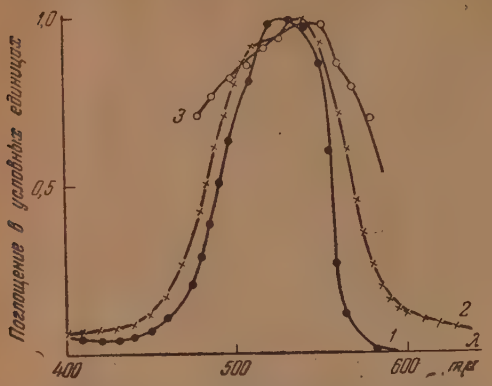


Рис. 4. Поглощение эритрозина: *1* — в спиртовом растворе; *2* — в твердой пленке дипропенила *3* — в адсорбированном состоянии на ZnO

Хотя по сказанному выше эозин и эритрозин не обладают внутренним эффектом, порошок окиси цинка, на котором были адсорбированы эти красители, обнаруживал наряду с собственным ультрафиолетовым максимумом фоточувствительности ZnO новый интенсивный

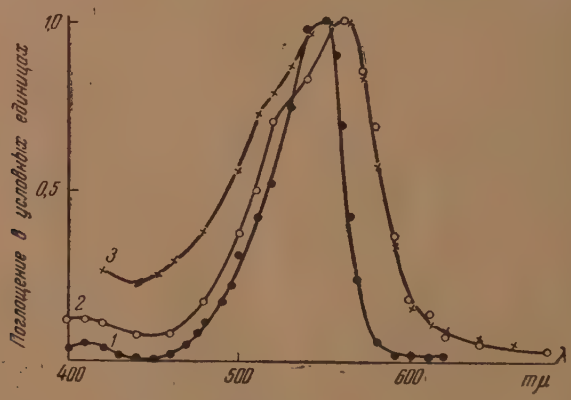


Рис. 5. Поглощение родамина В : *1*—в растворе ацетона; *2* — в твердой пленке, осажденной из ацетонового раствора; *3* — в адсорбированном состоянии на ZnO

узкий максимум в видимой области спектра, приближенно совпадающий по положению с максимумом поглощения красителя в спиртовом и ацетоновом растворах (рис. 6 и 7*). На этих рисунках приведены также спектры поглощения, полученные пропусканием света через тот же тонкий слой окрашенного порошкообразного ZnO, который служил для измерения фотоэффекта. Имеется полное совпадение максимума спект-

* На этих и последующих рисунках для удобства сравнения максимумы различных спектральных кривых приведены к одной высоте.

ра поглощения красителя с максимумом вызванной им фоточувствительности.

При увеличении концентрации адсорбированного красителя наблюдается сначала рост фотоэлектрической чувствительности, которая затем резко падает (рис. 8), что также подтверждает мономолекулярную дисперсность красителя на поверхности кристалла.

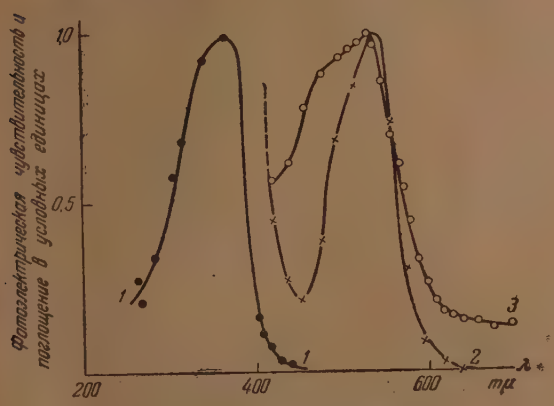


Рис. 6. Фотоэлектрическая чувствительность: *1* — окись цинка; *2* — окись цинка, окрашенная раствором эозина в ацетоне; *3* — полоса поглощения эозина в адсорбированном состоянии на ZnO

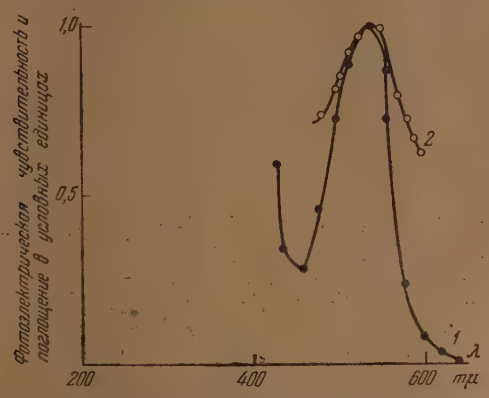


Рис. 7. *1* — фотоэлектрическая чувствительность окиси цинка, окрашенной эритрозином; *2* — поглощение эритрозина в адсорбированном состоянии на ZnO

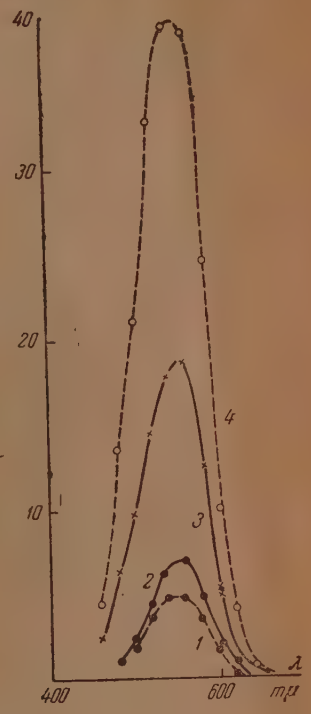


Рис. 8. Фотоэлектрическая чувствительность: окись цинка, окрашенная спиртовым раствором эритрозина в различной концентрации: *1* — концентрация $\sim 10^{-3}$ моль/л; *2* — то же 10^{-4}; *3* — то же 10^{-5}; *4* — то же 10^{-5} при электрическом поле ~ 100 V

Для проверки наличия именно искомого эффекта фотосенсибилизации проводимости ZnO адсорбированным красителем, а не фотоэффекта, связанного с самим красителем, опыты были проведены с порошками силикагеля, высокодисперсными $BaSO_4$ и MgO, не обладающими сильным поглощением света и фотопроводимостью в доступной ультрафиолетовой области.

Окрашенные эозином и эритрозином из спиртовых растворов при той же концентрации эти объекты не обнаружили в нашей установке никакой фотоэлектрической чувствительности.

Положительный результат для эритрозина, кроме случая ZnO, был получен для CdO и PbO.

Сенсибилизированная эозином и эритрозином фотоэлектрическая чувствительность ZnO наблюдается как без приложения электрического поля к конденсатору, так и при наложении отрицательного потенциала в — 120 V к полупрозрачному металлическому электроду. При наложении положительного потенциала эффект пропадает. На основании опытов, проведенных ранее с типичными неорганическими полупроводниками (селен, ZnO, Cu_2O и др.), сохранение или усиление эффекта при отрицательном потенциале на полупрозрачном электроде конденсатора и резкое падение эффекта при обратном направлении поля свидетельствует об электронном характере фотопроводимости полупроводника. Такое же действие положительного потенциала означает, что полупроводник принадлежит к типу электроннодефектных, т. е. «дырочных». Для полупроводников со смешанной проводимостью одностороннего действия поля не наблюдается. На основании этого можно заключить, что окись цинка, как неокрашенная, так и окрашенная, имеет электронный характер проводимости.

б) **Фотосенсибилизация окиси цинка родамином В.** Следующим красителем, изученным нами, был родамин В, который в отличие от эозина и эритрозина обнаруживает в порошке собственную слабую фотоэлектрическую чувствительность (при наложении электрического поля) со спектральным максимумом фоточувствительности, лежащим у 540—560 mμ (рис. 9, *а*) и совпадающим с максимумом поглощения порошка.

Порошок ZnO, окрашенный слабым раствором родамина В в ацетоне (при концентрации $\sim 10^{-6}$ моль/л), обнаружил максимум фотоэффекта у той же длины волны с несколько измененным контуром спектральной кривой (рис. 9, *б*).

Абсолютная чувствительность окрашенной окиси цинка превосходила собственную чувствительность порошка родамина В в 5—10 раз (табл. 1).

Промер спектра поглощения окрашенного образца ZnO на просвет в проходящем свете дал кривую, практически совпадающую с кривой фотоэффекта.

Подъем кривой фотоэффекта в сторону коротких длин волн, как это изображено на рис. 9 *б*, обязан собственной фоточувствительности ZnO, превосходящей по величине сенсибилизированную. При возрастании концентрации адсорбированного красителя наблюдается расширение фотоэлектрической чувствительности в обе стороны и на максимуме кривой собственной фотоэлектрической чувствительности ZnO, лежащем у $\lambda = 340-350$ mμ, появляется углубление, вызванное наложением сильной ультрафиолетовой полосы поглощения красителя, действующего как светофильтр. Этот факт приводит к двум следующим выводам:

1) в ультрафиолетовой полосе поглощения красителя фотоэлектрическая чувствительность, если она существует, безусловно меньше, чем в максимуме ZnO; 2) адсорбция красителя, даже при большой поверхностной концентрации, не изменяет сколько-нибудь существенно фотоэлектрической чувствительности ZnO, которая, очевидно, имеет глубинное происхождение.

Адсорбция родамина В из спиртового раствора, вместо ацетонового, дала те же результаты.

Слабая адсорбция основного красителя — родамина В на основном окисле — ZnO [7] могла повести к образованию коллоидных частиц на поверхности, на что указывает также сходство спектральных кривых фотоэффекта для ZnO, окрашенного родамином, и для порошка красителя (рис. 9, *а* и *б*).

Обращает на себя внимание, однако, различие контуров спектральных кривых фоточувствительности, выходящее за пределы ошибок измерений. Кривая фоточувствительности для адсорбированного родамина более близка по внешнему виду к кривой поглощения для ацетонового раствора этого красителя, чем к кривой фотоэлектрической чувствительности порошка красителя. Для ацетонового раствора мы имеем все основания пред-

полагать наличие молекулярной дисперсности красителя [8]. То же сходство было отмечено нами выше для эозина и эритрозина. Разумеется, спектры поглощения и фоточувствительности адсорбированных молекул сдвинуты в сторону длинных волн по сравнению с растворами [2, гл. 4].

Кроме того, порошок родамина В без связующего дает фотоэффект достаточной величины для спектральных измерений только при наложении на конденсатор дополнительного электрического поля, а именно при приложении к полупрозрачному электроду как положительного, так и отрицательного потенциала в 120 V. На основании этого критерия можно полагать, что микрокристаллы родамина В обладают фотопроводимостью смешанного происхождения.

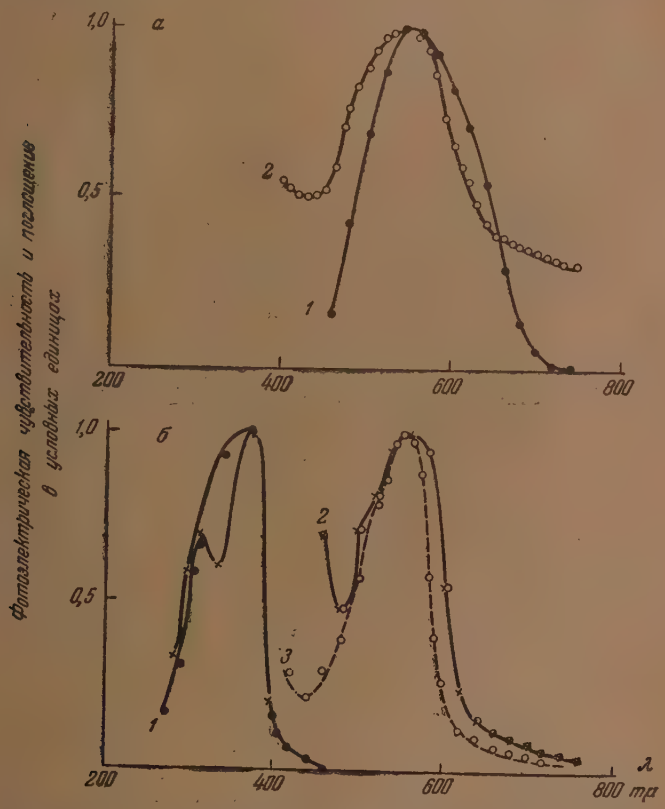


Рис. 9. а) *1* — фотоэлектрическая чувствительность родамина В (порошок без связующего); *2* — поглощение родамина В, в тонком порошкообразном слое; б) фотоэлектрическая чувствительность: *1* — окиси цинка; *2* — окиси цинка, окрашенной раствором родамина В в ацетоне; *3* — поглощение родамина В в адсорбированном состоянии на ZnO

Порошок ZnO, окрашенный родамином, обнаруживает интенсивную фоточувствительность как без поля, так и при отрицательном потенциале прозрачного электрода, что свидетельствует об электронном характере фотоэффекта. При изменении потенциала электрода на положительный эффект резко падает, а кривая чувствительности перемещается к красному участку спектра, как это иллюстрирует кривая *2* на рис. 10. Характерное перемещение спектральной кривой у окрашенного порошка ZnO при наложении поля обратного знака обусловлено, как мы выяснили, действием

светофильтрового эффекта, вызванного поглощением света адсорбированным красителем. В данном случае, когда исследуемый объект (ZnO) обнаруживает электронный характер проводимости, положительный потенциал на полупрозрачном электроде конденсатора создает задерживающее поле, под влиянием которого значительная часть фотоэлектронов не будет участвовать в переносе заряда (диффузия). Свет, проникший на большую глубину слоя, где действие поля значительно ослаблено, будет уже отфильтрован верхними окрашенными слоями порошка.

Влияние светофильтрового эффекта нетрудно показать и независимым опытом. Для этого достаточно при отрицательном потенциале на электроде конденсора перед исследуемым слоем порошка установить фильтр, окрашенный раствором того же родамина В, и определить в таких условиях спектральную кривую распределения фоточувствительности. Как показал опыт, спектральная кривая, снятая за светофильтром из родамина В, обнаружила аналогичное перемещение максимума чувствительности к красному участку спектра, как это изображено на кривой *3* рис. 10.

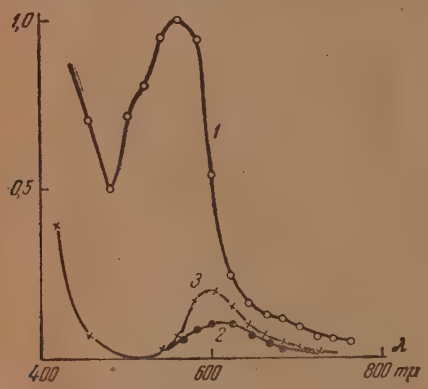


Рис. 10. Фотоэлектрическая чувствительность окиси цинка, окрашенной спиртовым раствором родамина В: *1* — при электрическом поле ≈ —120 V; *2* — то же +120 V; *3* — то же — 120 V. За светофильтром из родамина В

Дополнительным доводом против трактовки наблюденной сенсибилизированной родамином фоточувствительности ZnO, как обязанной окрашенным микрокристалликам или адсорбированным коллоидным частицам красителя, служит тот факт, что окрашенные родамином порошки ZnS, TiO_2, Sb_2O_3, CdJ_2, а также $BaSO_4$, MgO и SiO_2 при больших концентрациях красителя не дали фотоэффекта в видимой области спектра,

в) Фотосенсибилизация хлористого таллия родамином В. Фотоэффект, сенсибилизированный родамином, был обнаружен не только для ZnO, но и на окрашенном этим красителем порошке TlCl. Напротив, эритрозин и эозин при адсорбции на TlCl не дали этого эффекта.

На рис. 11 изображено наряду с максимумом собственной фотоэлектрической чувствительности микрокристаллического TlCl спектральное распределение фоточувствительности, сенсибилизированной красителем при двух концентрациях окрашивающего раствора (порядка 10^{-5} и 10^{-4} моль/л). Абсолютная фотоэлектрическая чувствительность TlCl, сенсибилизированная родамином В (из спиртового раствора), превосходит в десятки раз таковую для порошка этого красителя (табл. 1). На рис. 12 для иллюстрации приведены кривые абсолютной фотоэлектрической чувствительности чистого порошка TlCl (кривая *1*), порошка микрокристаллов родамина В (кривая *2*) и TlCl, сенсибилизированного родамином В (кривая *3*).

Обращает на себя внимание, что на месте максимума фотоэлектрической чувствительности родамина В наблюдается минимум в спектральной кривой сенсибилизированной чувствительности, причем пределы этого минимума расширяются с увеличением концентрации красителя.

Такое своеобразное распределение могло быть вызвано только светофильтровым действием избытка красителя, присутствующего в TlCl в коллоидной фазе и обладающего незначительной фотоэлектрической чувствительностью по сравнению с красителем, адсорбированным в молекуляр-

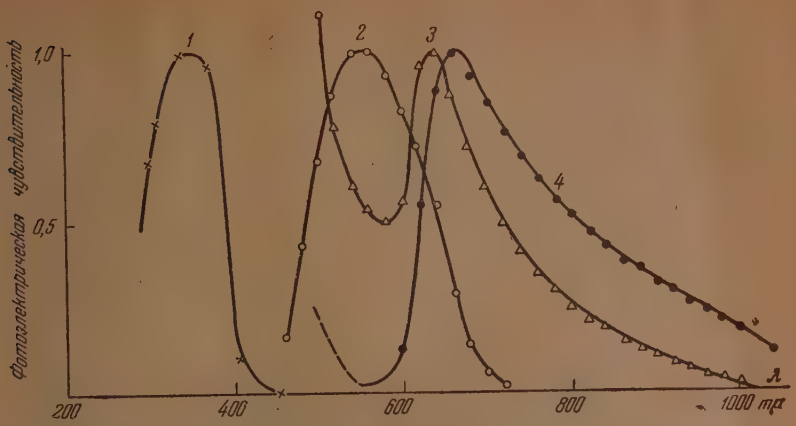


Рис. 11. Фотоэлектрическая чувствительность: *1* — TlCl; *2* — родамин B в порошке; *3* — концентрация $\sim 10^{-5}$ моль/л; *4* — TlCl, окрашенный раствором родамина B в спирту; концентрация $\sim 10^{-4}$ моль/л

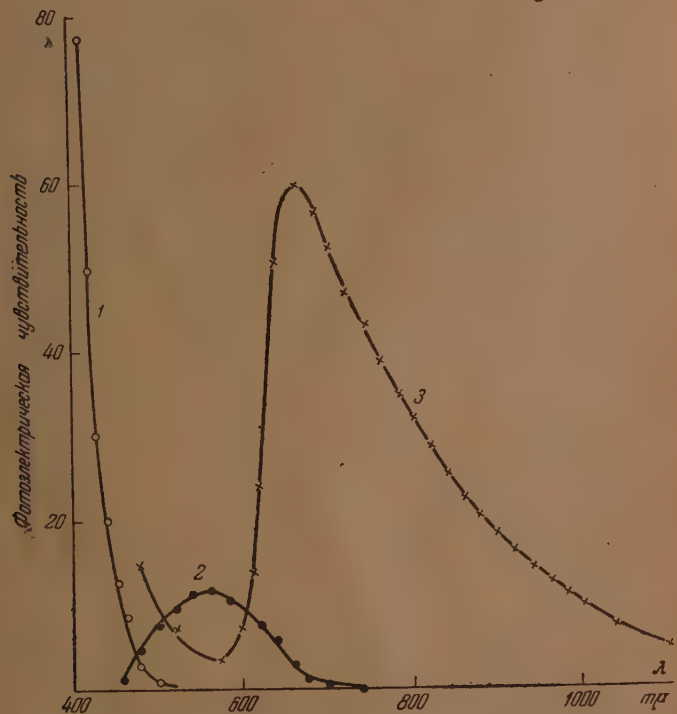


Рис. 12. Фотоэлектрическая чувствительность: *1* — чистый TlCl; *2* — порошок родамина B; *3* — TlCl, сенсибилизированный раствором родамина B

но-дисперсном состоянии, которому и должна быть приписана остающаяся часть спектрального распределения фотоэффекта. Широкое распространение последнего в область длинных волн свидетельствует о сильном взаимодействии между адсорбированными молекулами и электронными зонами кристаллической решетки, как это, несомненно, должно иметь место при столь эффективном процессе фотосенсибилизации, какой наблюдается здесь.

Фотоэффект такой большой величины наблюдается независимо от направления постоянного электрического поля на конденсаторе, что указывает на смешанный характер проводимости как в самом TlCl, так и TlCl, окрашенном раствором родамина В.

г) **Фотосенсибилизация окиси цинка цианиновыми красителями.** В предыдущей статье одного из авторов [6] были приведены спектральные кривые фотоэлектрической чувствительности для ряда фотографических сенсибилизаторов, принадлежащих к классу цианиновых красителей в микрокристаллическом состоянии: пинацианола, карбоцианинов. Спектральная кривая собственной фотоэлектрической чувствительности этих красителей имеет сложный контур с несколькими максимумами и занимает широкое протяжение длин волн (см. рис. 6 в статье [6]).

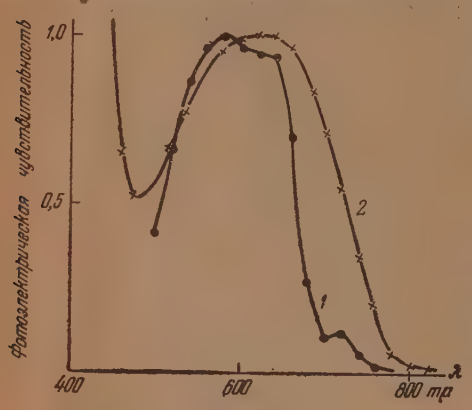


Рис. 13. Фотоэлектрическая чувствительность: *1* — пинацианола; *2* — окиси цинка, окрашенного раствором пинацианола (при электрическом поле — 100 V)

Окись цинка, окрашенная пинацианолом и карбоцианинами, обнаруживает фотоэлектрическую чувствительность в той же спектральной области, как и для собственного фотоэффекта этого красителя, но с перераспределением высоты максимумов в сторону усиления длинноволновых максимумов (рис. 13 и 14).

В данном случае необходимо отметить, что собственная фотоэлектрическая чувствительность красителей этого типа превосходила в несколько раз чувствительность тех же красителей, находящихся в адсорбированном состоянии на окиси цинка, обратно тому, как это наблюдалось нами при адсорбции кислотных красителей (эозин, эритрозин) на том же полупроводнике (см. табл. 1).

Наличие фотоэффекта при приложении потенциала обоих знаков указывает, согласно примененному выше эмпирическому критерию, на смешанный характер фотопроводимости у этих красителей как в микрокристаллах, так и в адсорбированном состоянии. Было обнаружено, что наложение потенциала того или иного знака приводит не только к изменению величины фотоэффекта, но вызывает также своеобразное перераспределение высоты максимумов у этих красителей, адсорбированных на ZnO. Такой эффект имеет, однако, побочное происхождение и связан с различной глубиной залегания возникающих фотоэлектронов при наличии поля, сопровождающейся светофильтровым действием окрашенного слоя, как это было упомянуто выше для родамина В. Если при наложении потенциала источник фотоэлектронов смещается от наружной поверхности слоя, через которую входит свет, к внутренней поверхности, спектральная кривая фоточувствительности испытывает значительное искажение.

Аналогично вели себя и другие испробованные нами фотографические сенсибилизаторы.

Так же как и в случае эозина, эритрозина и родамина В, окрашивание порошка окиси цинка цианиновыми красителями производилось из спиртовых растворов с концентрацией порядка 10^{-4} — 10^{-5} моль/л.

Обнаруженные нами на окрашенной окиси цинка максимумы фотоэлектрической чувствительности в длинноволновой области не могут быть приписаны собственному внутреннему фотоэффекту в микрокристаллах этих красителей, так как окрашивание теми же растворами ряда других полупроводников, как TiO_2, ZnS, Sb_2O_3, AgCJ, CdJ_2, и адсорбция их на $BaSO_4$ и SiO_2 не дает подобного эффекта, несмотря на сходство спектров поглощения этих окрашенных порошков и окрашенной ZnO. Хлористый таллий, окрашенный фотографическими сенсибилизаторами, также не дал эффекта, наблюдаемого на ZnO.

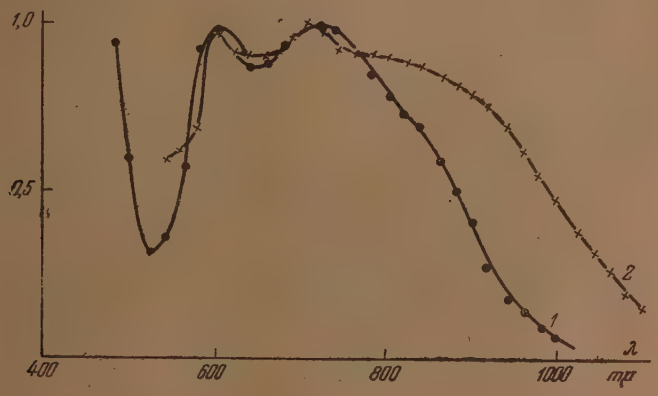


Рис. 14. Фотоэлектрическая чувствительность: *1* — карбоцианинового сенсибилизатора; *2* — окиси цинка, окрашенной раствором этого красителя при электрическом поле ~ —100 V

Окись цинка, окрашенная типичными фотографическими десенсибилизаторами, как феносафранин, пинакриптол желтый, метиленовый голубой, не обнаружила фотоэлектрической чувствительности в спектральной области поглощения этих красителей и заметного влияния на собственную фотоэлектрическую чувствительность ZnO.

Для проверки возможности аналогичного эффекта сенсибилизации фоточувствительности у органических кристаллов были проведены также опыты со следующими объектами в виде порошков: 1) антрацен, окрашенный родамином В, эозином, эритрозином и метиленовым голубым; 2) дифениламин, окрашенный теми же красителями; 3) глицин, окрашенный теми же красителями и кристаллическим фиолетовым, обладающим высокой собственной фотопроводимостью [1].

Во всех перечисленных здесь объектах с помощью нашей методики фотоэлектрической чувствительности обнаружено не было.

Выводы

1. При помощи метода конденсатора получены спектральные кривые собственной фотоэлектрической чувствительности в ультрафиолетовой области у порошков полупроводников типа ZnO, ZnS; и галоидных солей TlCl, TlBr, TlJ, AgCl и др.

2. При адсорбции ряда красителей на указанных выше порошкообразных полупроводниках в спектре фотоэлектрической чувствительности появляются дополнительные максимумы в видимой области, совпадающие с областью полос поглощения адсорбированных красителей.

3. Наличие такого эффекта фотосенсибилизации фотоэлектрической чувствительности обнаруживается при окрашивании ZnO эозином и эритрозином, у которых собственный внутренний фотоэффект отсутствует, причем окись цинка, окрашенная эозином и эритрозином, так же как и неокрашенная, обнаруживает электронный тип проводимости.

4. Окись цинка, окрашенная родамином В, также обнаруживает дополнительную фотоэлектрическую чувствительность в максимуме спектра поглощения адсорбированного красителя.

Хотя родамин В в кристаллическом состоянии обладает небольшим собственным внутренним фотоэффектом, однако отсутствие фотоэффекта при его адсорбции на других телах, кроме ZnO и TlCl, указывает на то, что этот эффект не может быть приписан фотоэффекту коллоидных частиц красителя.

5. Хлористый таллий, окрашенный родамином В, дает в видимой части широкую область фотоэлектрической чувствительности, распространяющуюся с увеличением концентрации в сторону длинных волн, что свидетельствует о сильном взаимодействии молекул красителя с электронными зонами полупроводника.

6. Аналогичное явление фотосенсибилизации фотоэлектрической чувствительности было обнаружено при окрашивании окиси цинка цианиновыми красителями, которые применяются в качестве сенсибилизаторов фотографического слоя.

7. Описанными выше опытами установлен факт фотосенсибилизации фотоэлектрической чувствительности ряда полупроводников адсорбированными красителями различных классов.

Поступила
13. IX. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Вартанян, Журн. физ. хим., **20**, 1065, 1946; **22**, 769, 1948.
2. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947.
3. Б. И. Степанов и П. В. Мейкляр, Журн. физ. хим., **21**, 15, 1947.
4. Kameyama, Fukumoto, J. Soc. Chem. Ind. (Japan), **42**, 244, 1939; Sheppard, Vanselow, Happ, J. Phys. Chem., **44**, 411, 1940.
5. W. West a. G. Carrol, J. Chem. Phys., **15**, 529, 1947.
6. Е. Пуцейко, ДАН СССР, **59**, 471, 1948; Журн. физ. хим., **22**, 1172, 1948.
7. А. А. Красновский, Диссертация, МХТИ, 1941.
8. В. Л. Левшин, Журн. физ. хим., **6**, 1, 1935.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СТРОЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ДИОКСАНА

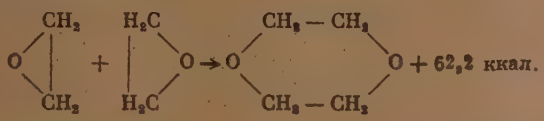
П. В. Зимаков и Г. Ф. Марголина

Диоксан иногда называют «димером» окиси этилена. Тем самым как бы допускают существование генетической схемы:

окись этилена —→ диоксан —→ полимер окиси этилена.

Однако схема эта является чисто формальной и не соответствует действительному взаимоотношению между этими соединениями: диоксан совершенно не склонен к дальнейшей полимеризации, а образование его путем «димеризации» окиси этилена идет гораздо труднее, чем «деполимеризацией» полимеров окиси этилена, как это будет показано ниже.

Тепловой эффект полимеризации окиси этилена определен Штаудингером [1] для полимера средней глубины (с молекулярным весом около 1000) в 25 ккал на моль окиси этилена. Тепловой эффект образования диоксана из окиси этилена может быть рассчитан из теплот сгорания этих соединений, составляющих для окиси этилена 308,4 ккал [2], для диоксана 554,6 ккал [3]:



На моль окиси этилена теплота димеризации составит 31,1 ккал. Из полученного значения теплового эффекта следует, что образование полимерной окиси этилена путем дальнейшей полимеризации ее димера — диоксана являлось бы эндотермическим процессом, требующим поглощения тепла:

$$n(C_2H_4O)_2 \rightarrow (C_2H_4O)_{2n} - 2n \cdot 6{,}1 \text{ ккал},$$

что и объясняет фактическое отсутствие такой реакции.

Одним из авторов настоящей работы [4] было показано, что для молекулы окиси этилена характерно наличие в ее гетероцикле валентно-химического резонанса. Величину энергии резонанса для молекулы диоксана можно также рассчитать [5].

Теплоты сгорания составляющих молекулу диоксана элементов имеют следующие значения

$$\begin{aligned}
4C\,(\text{тв.}) + 4O_2 &\rightarrow 4CO_2 + 376{,}80 \text{ ккал [6]}\\
4C\,(\text{газ}) &\rightarrow 4C\,(\text{тв.}) + 497{,}212 \text{ ккал [7]}\\
4H_2 + 2O_2 &\rightarrow 4H_2O + 273{,}252 \text{ ккал [6]}\\
8H &\rightarrow 4H_2 + 413{,}600 \text{ ккал [6]}\\
2O &\rightarrow O_2 + 118{,}200 \text{ ккал [7]}
\end{aligned}$$

Всего . . . 1679,064 ккал

Атомная теплота образования молекулы диоксана равна 1679,064— — 554,600 = 1124,464 ккал.

Из величин энергий отдельных связей в молекуле диоксана получаем:

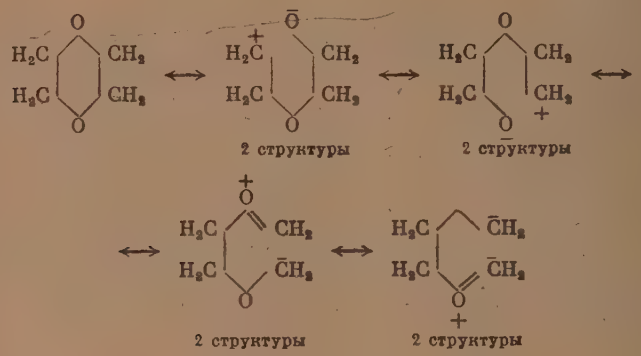
$$8(C-H) = 87{,}3 \cdot 8 = 698{,}4 \text{ ккал} \quad [7]$$
$$2(C-C) = 58{,}6 \cdot 2 = 117{,}2 \text{ ккал} \quad [7]$$
$$4(C-O) = 70{,}0 \cdot 4 = 280{,}0 \text{ ккал} \quad [7]$$

Всего . 1095,6 ккал

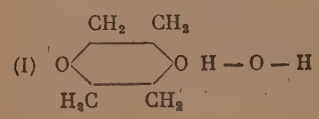
Отсюда энергия резонанса в молекуле диоксана получается:

$$E_р = Q_{эксп} - Q_{выч} = 1124{,}464 - 1095{,}6 = 28{,}864 \text{ ккал.}$$

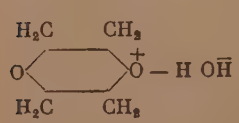
Для характеристики резонансных структур молекулы диоксана можно предложить следующую схему:

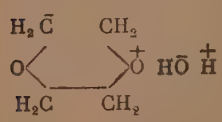


Эта схема показывает, что в резонансе участвует девять структур, причем каждой из восьми полярных структур соответствует аналогичная, но с обратным направлением полярности, что обусловливает небольшое значение дипольного момента молекулы диоксана 0,4 D, и, возможно, определяет относительную химическую инертность диоксана по сравнению с окисью этилена. Хорошо известная склонность диоксана образовывать двойные соединения оксониевого типа, очевидно, вызывается тем, что при этом происходит дальнейший выигрыш энергии за счет возникновения дополнительного резонанса с присоединившейся молекулой, как это нетрудно представить схематически следующим образом:

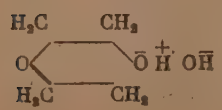


и еще 4 структуры с незаряженным с этой стороны молекулы кислородом (см. предыдущую схему).

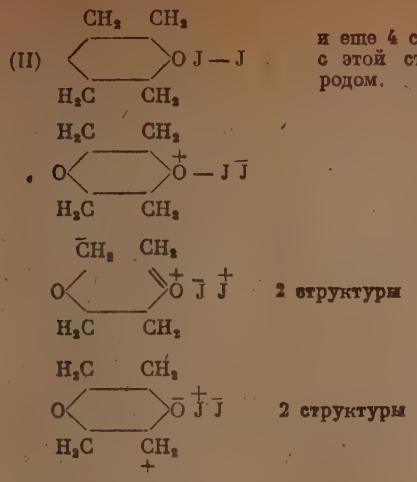




2 структуры



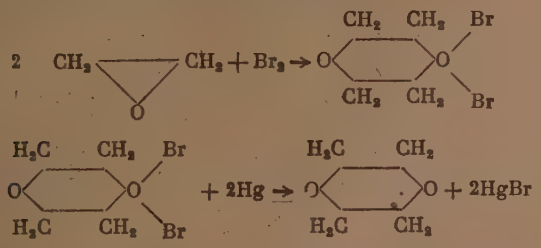
2 структуры



и еще 4 структуры с незаряженным с этой стороны молекулы кислородом.

Рассмотренные особенности строения диоксана проявляются с большой отчетливостью в процессах его образования.

Получение диоксана непосредственно из окиси этилена было осуществлено А. Е. Фаворским [8], который для этого использовал описанный Вюрцем [9] процесс взаимодействия окиси этилена с бромом, приводивший к образованию оранжевого кристаллического соединения. Фаворский показал, что это кристаллическое соединение является оксониевым двойным соединением брома и диоксана; последний можно из него выделить в свободном состоянии после отщепления брома, например, с помощью ртути. В процессе Фаворского — Вюрца происходит при участии брома своеобразная «димеризация» окиси этилена в диоксан:



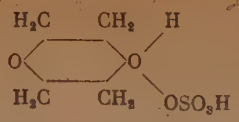
Имеется патентное предложение получения диоксана непосредственной димеризацией окиси этилена при пропускании последней над катализаторами такими, как кислые сульфаты и др.

Однако в патентном описании указывается, что процесс идет очень медленно и для получения заметных количеств диоксана требуется многократный пропуск окиси этилена над нагретым до 120° С катализатором. Наряду с диоксаном образуются в больших количествах этиленацеталь, ацетальдегид и другие соединения.

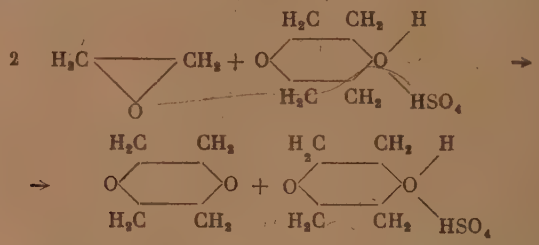
Процесс прямой димеризации окиси этилена в диоксан можно осуществить при участии крепкой серной кислоты.

А. Е. Фаворским было показано, что диоксан с серной кислотой образует кристаллическое соединение оксониевого типа [8]. Принимая во внимание это обстоятельство, а также упомянутое выше взаимодействие окиси этилена и брома, приводящее к образованию оксониевого соединения брома с диоксаном, можно предполагать, что димеризация окиси этилена в диоксан в присутствии крепкой серной кислоты также проходит через

промежуточное образование оксониевого соединения диоксана с серной кислотой



При повышенной температуре создаются условия, при которых происходит отщепление серной кислоты от двойного соединения и образование нового такого же двойного соединения из окиси этилена и освободившейся серной кислоты:



Процесс сопровождается выигрышем энергии за счет димеризации окиси этилена. Серная кислота выполняет функции классического катализатора, механизм действия которого осуществляется через образование промежуточных соединений с объектом катализа окисью этилена и затем диоксаном.

А. Е. Фаворским [8] был описан метод получения диоксана из этиленгликоля при нагревании последнего до 170° С в присутствии небольших количеств (около 3%) серной кислоты. Им же был предложен и механизм, объясняющий протекание процесса по отдельным этапам. Не воспроизводя здесь подробно рассуждений Фаворского, отметим только, что существенным элементом их является допущение такой перегруппировки атомов в ходе процесса, которая приводит к возникновению оксониевого соединения серной кислоты с диоксаном с дальнейшим отщеплением свободного диоксана.

Удобным исходным материалом для приготовления диоксана может служить не только этиленгликоль, но также полиэтиленгликоли и даже высокополимерные твердые полиэтиленоксиды [10]. Нами были подробнее изучены эти своеобразные процессы «деполимеризации», приводящие к образованию диоксана.

Полиэтиленгликоли, известные со времен Вюрца [11], представляют собой вязкие бесцветные жидкости. Молекулы их построены в виде цепочек, например, для тетраэтиленгликоля:

$$HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$$

Полигликоли являются соединениями стойкими. Низшие представители их могут перегоняться без разложения.

Получение диоксана из полигликолей осуществляется аналогично получению его по Фаворскому из моноэтиленгликоля: к смеси полиэтиленгликолей прибавляется около 3% крепкой серной кислоты и она нагревается сначала до 160°, а к концу до 220°. При нагревании отгоняется диоксан.

Полимеры окиси этилена, приготовленные впервые Вюрцем [12], были подробно изучены Штаудингером [13]. Они отличаются от полигликолей большей длиной молекул, построенных по тому же типу цепочек:

$$H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH,$$

число n получает значения до 100 и более.

Температуры кипения этиленгликолей

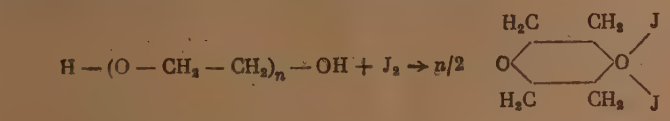
Гликоль	°С	Давление мм рт. столба
Моноэтиленгликоль	197,4	760
Диэтиленгликоль	244,3	760
Триэтиленгликоль	278,3	760
Тетраэтиленгликоль	307,8	760
Тетраэтиленгликоль	230	25
Пентаэтиленгликоль	287	25
Гексаэтиленгликоль	325	25

Полимеры окиси этилена представляют собой воскоподобные твердые тела с температурой плавления 52—60° С.

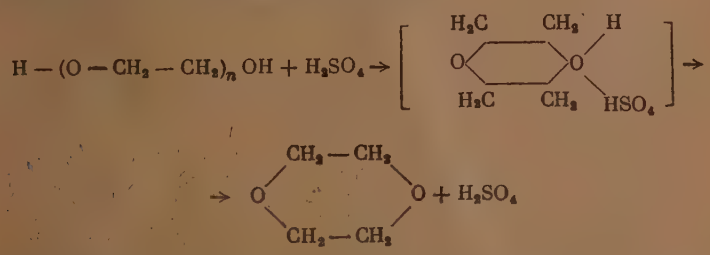
Получение диоксана из полимеров окиси этилена осуществляется таким же образом, как из полиэтиленгликолей.

Возникает вопрос, каков механизм столь легкого расщепления длинных и прочных молекул полигликолей и полиоксиэтиленов.

Одним из нас [14] было показано, что длинные цепи правильно чередующихся атомов полиэтиленоксидов содержат энергию резонанса, а находящиеся в составе цепей атомы кислорода сохраняют свою химическую активность, что выражается в наличии у них склонности к образованию оксониевых соединений с некоторыми веществами. Наиболее замечательно то обстоятельство, что цепочка атомов полимера при этом легко разрывается и перегруппировывается в молекулы оксониевых соединений диоксана. В упомянутой работе [14] было осуществлено расщепление цепочек полимера окиси этилена при воздействии хлористой сурьмы, брома и иода. Взаимодействия протекали по следующей схеме:

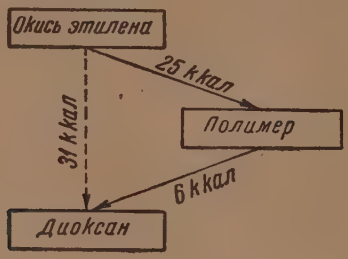


Учитывая эти данные, можно предположить, что механизм деполимеризации в диоксан полимеров окиси этилена при нагревании их в присутствии серной кислоты также сводится к промежуточному образованию кислородными атомами полимера оксониевых двойных соединений диоксана с серной кислотой с последующим расщеплением этих соединений при высокой температуре с выделением диоксана



Таким образом, опыт показывает, что в подходящих условиях окись этилена, этиленгликоли и полимеры окиси этилена могут превращаться в диоксан. Это указывает на особую устойчивость молекулярной структуры диоксана, обусловленную теми особенностями его строения, которые были рассмотрены выше.

Там, где имеются соединения с группировкой атомов [$—CH_2—CH_2—O$], будут ли то отдельные молекулы окиси этилена или длинные цепи полигликолей или полиэтиленоксидов, они оказываются склонными в присутствии катализатора димеризоваться или расщепляться и перегруппировываться в диоксан. Формальную генетическую схему, приведенную вначале, теперь следует заменить схемой:



Поступила
11. VIII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Staudinger, Schweitzer, Ber., 62, 2395, 1929.
2. W. Moureau, M. Dodé, Bull. Soc. Chim., (5) 4, 637, 1937.
3. W. Roth, J. Meyer, Z. f. Elektroch., 39, 35, 1933.
4. П. Зимаков, Журн. физ. хим., 20, 133, 1946.
5. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, стр. 136, 1947.
6. Landolt, Börnstein. III Erg., Bd. 2896.
7. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, стр. 60, 1947.
8. А. Фаворский, ЖРФХО, 38, 741, 1906.
9. A. Würtz, Ann. Chim. Phys., (3) 69, 323, 1863.
10. I. G. Farbenindustrie A. G. Герм. пат. 570674, Friedländer, 19, 380.
11. A. Würtz, Ann., 104, 174, 1875.
12. A. Würtz, Bull. Soc. Chim., 29, 530, 1878.
13. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, стр. 285—333, 1935.
14. П. Зимаков, Е. Гиршберг, ДАН СССР, 58, 8, 1947.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Н. В. Кулькова и М. И. Темкин

Реакция каталитического восстановления водяного пара окисью углерода или так называемая реакция конверсии окиси углерода

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (1)$$

хорошо известна [1].

Кинетика реакции исследовалась Ройтером, Гаухман, Писаржевской и Гвалия [2], однако полное кинетическое уравнение ими не было установлено. В этой статье излагаются результаты изучения кинетики и механизма реакции (1) на чистой окиси железа, а также на смешанном катализаторе.

1. Методика эксперимента

Опыты проводились в проточной системе при атмосферном давлении (рис. 1).

Окись углерода получалась пропусканием углекислоты из баллона через трубку с активированным березовым углем, помещенную в печь Марса при температуре 1000° С. Образовавшаяся окись углерода очищалась от следов углекислоты в поглотительных склянках с раствором едкого кали. Водяной пар получался в колбе с водой. Непосредственно в воду была погружена нагреваемая током никелиновая спираль. Скорость подачи пара в систему регулировалась реостатом, соединенным последова-

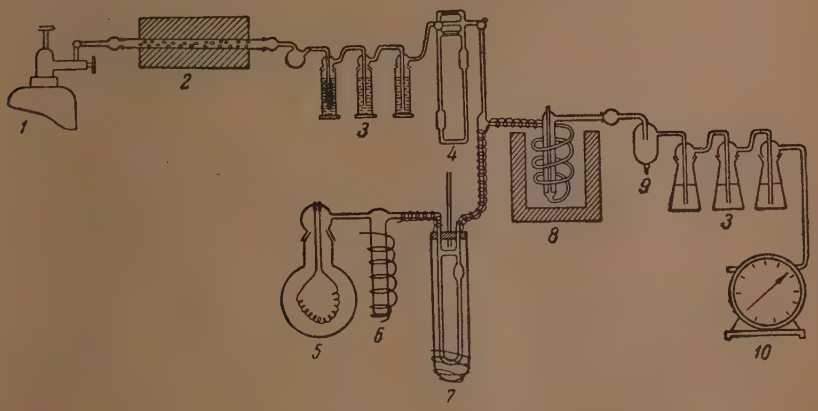


Рис. 1. Схема установки. *1* — баллон с углекислотой; *2* — печь Марса; *3* — поглотительные склянки; *4* — реометр для окиси углерода; *5* — генератор водяного пара; *6* — пароперегреватель; *7* — реометр для водяного пара; *8* — реакционный сосуд; *9* — конденсатор водяного пара; *10* — газовые часы

тельно со спиралью. Из колбы пар попадал в перегреватель и далее в ртутный реометр, заключенный в кожух с кипящим ксилолом для предотвращения конденсации пара. Водяной пар смешивался с окисью углерода, скорость потока которой контролировалась масляным реометром. Смесь поступала в реакционный сосуд, со-

стоявший из змеевика длиной около 150 см, для подогрева газа до температуры реакции и контактной трубки с сеткой для катализатора, снабженной карманом для термопары. Сосуд был изготовлен из кварца. На сетку помещалось 2 см³ катализатора (высота слоя около 1 см). Сосуд обогревался в тигельной печи. Температура катализатора измерялась серебро-константановой термопарой компенсационным методом. Колебания температуры не превышали 1°С. Газовая смесь из реакционного сосуда проходила через холодильник, где конденсировался не вступивший в реакцию водяной пар, поглотители для углекислоты с титрованным раствором едкого натра и газовые часы. Степень превращения окиси углерода определялась по количеству образовавшейся углекислоты, поглощенной в трех специальной конструкции склянках (рис. 2). Полнота поглощения контролировалась в четвертой склянке. В опытах с добавлением в исходную смесь водорода или азота эти газы подвергались тщательной очистке: они проходили через промывалки с плюмбитом натрия и трубки с палладированным асбестом при температуре 350° С. В опытах с углекислотой, добавляемой в исходную смесь, степень превращения определялась по содержанию водорода в отходящем газе. Водород сжигался над окисью меди. Образовавшаяся вода поглощалась в хлоркальциевых трубках, ее количество определялось по привесу трубок.

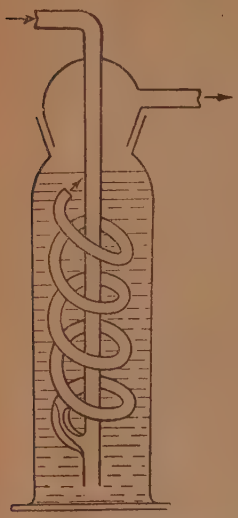


Рис. 2. Поглотительная склянка

Окисно-железный катализатор приготовлялся осаждением гидрата окиси железа из раствора химически чистого $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ раствором аммиака. Осадок промывался на фильтре, подсушивался, формовался в виде цилиндрических зерен с диаметром от 1 до 3 мм и сушился при температуре 200°С. Большинство опытов проводилось с зернами диаметром 3 мм.

Для достижения постоянной активности катализатор обрабатывался смесью окиси углерода с водяным паром при температуре опыта (450—500° С). Активность катализатора продолжительное время оставалась постоянной при условии работы с большим избытком водяного пара (отношение $\frac{\text{пар}}{\text{газ}} \geqslant 2$), когда не происходит выделения углерода.

Определялась зависимость степени превращения от объемной скорости, от начального содержания окиси углерода и от температуры. Было изучено также влияние разбавления реакционной смеси азотом и влияние продуктов реакции на ход процесса.

2. Результаты опытов на окисно-железном катализаторе

Поскольку реакция идет без изменения объема, мы будем пользоваться понятием времени контакта, определяемым формулой:

$$\tau = \frac{\varphi \cdot 273 \cdot P \cdot 3600}{vT} \text{ сек.}, \qquad (2)$$

где P — давление в атмосферах, T — абсолютная температура, v — объемная скорость и φ — доля свободного объема катализатора (принимается равной 0,5).

Объемная скорость определяется как отношение часового расхода газовой смеси, включая водяной пар, приведенного к 0° С и 1 атм., к объему катализатора.

В нижеприводимых таблицах указывается парциальное давление CO в исходной смеси (в атм.), обозначаемое P^0_{CO}, и в случае, если исходная смесь кроме CO и H_2O содержала другие компоненты,— процентное содержание добавленного компонента в исходной смеси. Так как общее давление всегда равнялось 1 атм., начальное содержание водяного пара легко может быть найдено из приведенных в таблицах данных.

Опытные данные показывают, что время контакта τ, необходимое для достижения данной степени превращения окиси углерода x тем больше, чем больше начальное значение парциального давления CO (табл. 1).

Таблица 1

Конверсия окиси углерода на окисно-железном катализаторе. Образец № 3

t° C	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k
400	0,101	69,0	0,099	11,5
	0,148	74,3	0,098	10,4
	0,252	92,3	0,096	12,4
	0,311	94,3	0,094	12,2
450	0,046	15,1	0,094	29,8
	0,143	25,5	0,094	31,5
500	0,050	10,2	0,110	61,1
	0,241	21,3	0,112	64,4
	0,420	30,7	0,118	63,0

При разбавлении реакционной смеси азотом степень превращения не меняется существенно (табл. 2). Этот результат на первый взгляд говорит о том, что реакция идет по уравнению первого порядка, однако в таком случае степень превращения за данное время не зависела бы от начального содержания окиси углерода. В действительности, как уже указывалось, происходит уменьшение степени превращения при увеличении P^0_{CO}. Это указывает на то, что имеет место торможение продуктом реакции.

Таблица 2

Конверсия окиси углерода на окисно-железном катализаторе. 450° С. Образец № 4

% N_2	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0	0,149	51,1	0,173	41,9
39,0	0,185	38,4	0,145	44,5
44,0	0,159	43,6	0,174	57,0
51,0	0,310	26,0	0,097	49,0
73,5	0,210	30,4	0,125	48,1

Таблица 3

Конверсия окиси углерода на окисно-железном катализаторе. 500° С. Образец № 5

% CO_2	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0	0,124	28,7	0,284	15,1
4,2	0,224	29,0	0,212	12,3
10,9	0,152	21,6	0,228	14,9
19,1	0,125	25,6	0,272	15,9

При добавлении углекислоты в исходную смесь степень превращения заметно не изменяется, т. е. углекислота действует аналогично инертному разбавителю — азоту (табл. 3).

Другой продукт реакции — водород, добавленный в исходную смесь, снижает степень превращения, т. е. тормозит реакцию (табл. 4).

Таблицы, иллюстрирующие указанные зависимости, включают лишь часть полученных данных. Полностью экспериментальные данные приведены в приложении.

С целью выяснения возможной роли диффузионных процессов в изучаемой реакции были проведены опыты, в которых менялась величина зерен катализатора. В опытах с зернами диаметром 1 и 3 мм степени превращения совпадают в пределах ошибок опыта (табл. 5).

Таблица 4

Конверсия окиси углерода на окисно-железном катализаторе 500° С Образец № 5

% H_2	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0	0,071	23,8	0,314	15,8
0	0,124	28,7	0,284	15,1
0	0,181	27,6	0,270	16,8
16,0	0,150	22,4	0,081	14,9
21,3	0,125	21,6	0,080	17,0
30,3	0,110	20,1	0,041	13,2

Таблица 5

Конверсия окиси углерода на окисно-железном катализаторе

t° C	Диаметр зерна, мм	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x
450	1	0,210	55,2	0,130
	3	0,200	52,8	0,150
500	1	0,230	46,3	0,193
	3	0,203	43,0	0,190

На основании этого результата можно заключить, что диффузионные процессы протекают в наших условиях достаточно быстро и не сказываются в заметной степени на кинетике реакции.

3. Рентгеновское исследование фазового состава катализатора

С целью выяснения фазового состава изучаемого катализатора были сняты дебаеграммы образцов окисно-железного катализатора до проведения на нем реакции и после реакции.

Кроме того, были испытаны магнитные свойства образцов. Образцы как исходного катализатора, так и работавшего сильно магнитны.

Дебаеграммы, сняты на кобальтовом излучении, рассчитывались по формуле Брэгга. Из значения опытных углов рассеяния Θ определялись межплоскостные расстояния d и сравнивались с литературными данными [3].

Таблица 6

Результаты расчета дебаеграммы исходного окисно-железного катализатора

Интенсивность линий	Θ	Межплоскостные расстояния d в Å	
		наблюденные	по Ханауолту для γ-Fe_2O_3
Средняя	14°06′	3,68	3,68
Очень сильная	19°30′	2,68	2,69
Сильная	20°54′	2,50	2,52
Слабая	24°00′	2,22	2,21
Сильная	29°09′	1,84	1,84
Сильная	32°00′	1,68	1,69
Очень слабая	34°06′	1,60	—
Средняя	37°06′	1,48	1,48
Средняя	38°00′	1,45	1,45

Как показывает табл. 6, исходный катализатор состоял из γ-Fe_2O_3. Наличие ферромагнетизма также указывает на то, что образец является γ-Fe_2O_3.

Как видно из табл. 7, образец окисно-железного катализатора после реакции является магнетитом Fe_3O_4. На дебаеграмме присутствуют слабые линии *8*, *9*, *10*, указывающие на наличие небольшого количества примеси Fe_2O_3.

Таблица 7

Результаты расчета дебаеграммы окисно-железного катализатора после проведения на нем реакции

Интенсивность линии	θ	Межплоскостные расстояния d в Å	
		наблюденные	по Ханауолту для Fe_3O_4
Средняя	18°36′	2,97	2,97
Очень сильная	20°42′	2,52	2,53
Очень слабая	21°42′	2,42	2,42
Средняя	25°18′	2,11	2,10
Слабая	31°36′	1,70	1,71
Сильная	33°48′	1,61	1,61
Очень сильная	37°06′	1,48	1,48
Слабая	14°06′	3,68	—
Слабая	29°09′	1,84	—
Слабая	34°06′	1,60	—

Таким образом, рентгеновское исследование показало, что катализатор, состоящий до проведения на нем реакции из γ-Fe_2O_3, в результате обработки реакционной смесью превращается в магнетит Fe_3O с небольшим содержанием Fe_2O_3.

4. Механизм реакции и ее кинетика

Полученные результаты приводят к следующему представлению о механизме реакции. Реакция сводится к попеременному восстановлению и окислению поверхностного слоя катализатора (толщиной в один атом) по следующей схеме:

$$[K]O + CO = [K] + CO_2 \qquad (а)$$
$$[K] + H_2O = [K]O + H_2 \qquad (б)$$

где $[K]$ обозначает место на поверхности катализатора.

При этом не происходит образования отдельных фаз, состав которых можно было бы выразить формулой, соответствующей какой-либо определенной степени окисления. В каждой момент времени атомы кислорода на поверхности распределены беспорядочно, и могут рассматриваться как адсорбированный слой. Степень покрытия поверхности кислородом меняется в зависимости от состава газовой фазы.

Для последующих выводов не существенно — находится ли на поверхности больше кислорода, чем это соответствует фазе Fe_3O_4 или меньше; в обоих случаях мы можем говорить об адсорбированном кислороде, принимая за состояние, отвечающее нулевой адсорбции, максимально восстановленную поверхность катализатора.

Для количественной трактовки кинетики предположим, что реакция протекает в области средних заполнений поверхности кислородом и что поверхность неоднородна, причем характер неоднородности отвечает логарифмической изотерме адсорбции.

Тогда, исходя из представлений об адсорбционном равновесии и скорости процессов на неоднородных каталитических поверхностях, развитых одним из авторов [4, 5], мы приходим к двум вариантам кинетического уравнения в зависимости от того, какую из приведенных выше стадий считаем наиболее медленной и, следовательно, определяющей скорость суммарного процесса.

Предположим вначале, что медленной является реакция (а) и что эта реакция происходит при ударе молекулы CO из газовой фазы об адсорбированный атом кислорода.

Если бы поверхность была однородной, то скорость реакции ω_1 выражалась бы уравнением:

$$\omega_1 = \varkappa_1 P_{CO}\,\theta, \tag{3}$$

где $\varkappa_1$ — постоянная, P_{CO} — парциальное давление CO и θ — доля поверхности, занятая адсорбированным кислородом.

Величина θ для однородной поверхности определяется уравнением

$$\theta = \frac{p}{p+b}, \tag{4}$$

p — летучесть адсорбированного кислорода, т. е. равновесное давление атомного кислорода в газовой фазе, отвечающее данной величине θ; b — постоянная. Из уравнений (3) и (4) получаем

$$\omega_1 = \varkappa_1 P_{CO}\,\frac{p}{p+b}. \tag{5}$$

Скорость реакции, обратной реакции (а), дается уравнением:

$$\omega_2 = \varkappa_2 P_{CO_2}(1-\theta) \tag{6}$$

или

$$\omega_2 = \varkappa_2 P_{CO_2}\frac{b}{p+b}. \tag{7}$$

Рассматривая неоднородную поверхность, представим, что места поверхности пронумерованы в порядке возрастания величин b, и обозначим через s отношение номера данного места к общему числу мест на поверхности, тогда:

$$\theta = \int_0^1 \frac{p\,ds}{p+b}, \tag{8}$$

где b рассматривается как функция s*. Логарифмической изотерме отвечает следующий вид этой функции:

$$b = b_0 e^{fs}, \tag{9}$$

где b_0 — наименьшее значение b и f — постоянная [5]. Переходя к рассмотрению кинетики, примем, что константы скорости реакции (а) меняются от одного места поверхности к другому, причем чем прочнее атом кислорода связан с поверхностью, тем константа скорости меньше; эта зависимость дается соотношением, вполне аналогичным предположенному ранее [5] для связи между константой скорости десорбции и величиной b:

$$\varkappa_1 = G_1 b^{\beta}; \quad 0 < \beta < 1, \tag{10}$$

G и β — постоянные. Уравнение (10) аналогично уравнению Бренстеда [6] для связи между константой диссоциации кислоты или основания и константой каталитического действия.

---

* Ранее [5] применялось обозначение $a = \frac{1}{b}$.

Уравнение (5) заменяется следующим уравнением для общей скорости реакции:

$$\omega_1 = \int_0^1 \varkappa_1(s) P_{CO} \frac{p}{p + b(s)} ds. \tag{11}$$

Подставляя в это уравнение выражения (9) и (10) для $\varkappa_1$ и b, получаем

$$\omega_1 = G_1 P_{CO} \int_0^1 \frac{b_0^\beta e^{\beta f s} p\, ds}{p + b_0 e^{fs}}. \tag{12}$$

Для области средних заполнений, т. е. при $b_0 \ll p \ll b_0 e^f$, это уравнение дает

$$\omega_1 = \frac{\pi}{\sin \beta\pi} \frac{G_1}{f} P_{CO}\, p^\beta. \tag{13}$$

Мы предположили, что стадия (б) протекает быстро [по сравнению со стадией (а)], поэтому в реагирующей системе осуществляется равновесие:

$$H_2O_{(газ)} = H_{2(газ)} + O_{(адс)}. \tag{14}$$

Таким образом, летучесть адсорбированного кислорода p является равновесной по отношению к парциальным давлениям водорода и водяного пара в газовой фазе, т. е.

$$p = K_0 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}, \tag{15}$$

где K_0 — константа равновесия:

$$H_2O_{(газ)} = H_{2(газ)} + O_{(газ)}. \tag{16}$$

Подставляя в уравнение (13) выражение p по уравнению (15), получаем для скорости реакции (а)

$$\omega_1 = k_1 P_{CO} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^\beta, \tag{17}$$

причем постоянная k_1 дается уравнением:

$$k_1 = \frac{\pi}{\sin \beta\pi} \frac{G_1}{f} K_0^\beta. \tag{18}$$

Рассмотрение обратной реакции

$$H_2 + CO_2 = H_2O + CO$$

в предположении, что ее скорость определяется скоростью реакции, обратной стадии (а), приводит к уравнению для скорости реакции ω_2 в области средних заполнений:

$$\omega_2 = \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} \frac{G_2}{f} \frac{P_{CO_2}}{p^\alpha}, \tag{19}$$

где $\alpha = 1 - \beta$ и G_2 — постоянная в уравнении

$$\varkappa_2 = G_2 b^{-\alpha}. \tag{20}$$

Подставляя в это уравнение величину p из уравнения (15), находим выражение для скорости обратной реакции

$$\omega_2 = k_2 P_{CO_2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right)^\alpha, \tag{21}$$

где постоянная k_2 определяется уравнением:

$$k_2 = \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} \frac{G_2}{f} K_0^{-\alpha}. \tag{22}$$

Таким образом, суммарная скорость реакции конверсии с учетом обратной реакции выражается уравнением:

$$\omega = k_1 P_{CO} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^{\beta} - k_2 P_{CO_2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right)^{1-\beta}. \tag{23}$$

Приведенный вывод кинетического уравнения аналогичен выводу уравнения скорости синтеза аммиака [5, 7].

Если мы предположим, что наиболее медленной, определяющей скорость суммарного процесса, является стадия (б), то вывод, подобный изложенному, приводит к уравнению для скорости реакции с учетом обратной реакции:

$$\omega = k'_1 P_{H_2O} \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)^{\alpha'} - k'_2 P_{H_2} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^{1-\alpha'}, \tag{24}$$

где k_1' и k_2' — константы скорости прямой и обратной реакций. Они выражаются уравнениями:

$$k_1' = \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} \frac{G_1'}{f} (K_0')^{-\alpha'}, \tag{25}$$

$$k_2' = \frac{\pi}{\sin \beta'\pi} \frac{G_2'}{f} (K_0')^{\beta'}, \tag{26}$$

где K_0' — константа равновесия реакции:

$$CO_{2(газ)} = CO_{(газ)} + O_{(газ)}; \tag{27}$$

α' — постоянная в уравнении

$$x_1' = G_1' b^{-\alpha'}, \tag{28}$$

определяющем константу скорости стадии (б), $\beta' = 1 - \alpha'$.

Наиболее существенное отличие между уравнениями (23) и (24) заключается в том, что по уравнению (23) прямая реакция тормозится водородом, а по уравнению (24) — углекислотой. Опыты с добавлением в исходную смесь продуктов реакции — водорода и углекислоты, — результаты которых приведены выше, показывают, что должно быть выбрано уравнение (23), так как водород тормозит реакцию, а углекислота действует подобно инертному разбавителю. Подчеркиваем, что согласно изложенному представлению о механизме реакции водород тормозит реакцию не потому, что сильно адсорбируется на поверхности катализатора, а вследствие того, что с увеличением парциального давления водорода уменьшается степень покрытия поверхности кислородом. Таким образом, лимитирующей стадией процесса следует считать процесс восстановления поверхности катализатора окисью углерода. Этот результат согласуется с данными Татиевской и Чуфарова [8] по начальным скоростям восстановления магнетита окисью углерода и водородом. Эти авторы нашли, что скорость восстановления, водородом приблизительно в 20 раз больше, чем скорость восстановления окисью углерода.

Уравнение (23) может быть получено при несколько более общих предположениях, чем сделанные выше. Вместо логарифмической изотермы можно принять степенную изотерму адсорбции Фрейндлиха или изотерму, согласно которой свободная поверхность обратно пропорциональна дробной степени давления. При этом, однако, показатель сте-

пени в кинетическом уравнении (23) не будет совпадать с показателем степени в уравнении (10).

Доэльман [9], изучал реакцию

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

на железной фольге при 910° С и атмосферном давлении. Им был предложен механизм реакции, согласно которому железо является «переносчиком» кислорода. Первая стадия процесса представляет собой образование адсорбированного кислорода на поверхности катализатора

$$CO_{2(газ)} = CO_{(газ)} + O_{(адс)}. \tag{29}$$

Вторая стадия — взаимодействие водорода с адсорбированным кислородом:

$$H_{2(газ)} + O_{(адс)} = H_2O_{(газ)}. \tag{30}$$

Первую стадию автор считает медленной, определяющей скорость суммарной реакции. Исходя из указанного механизма, Доэльман получил уравнение для скорости реакции

$$-\frac{dn_{CO_2}}{dt} = k^*_1 P_{CO_2} - k^*_2 P_{CO}\,[O_{(адс)}], \tag{31}$$

где n_{CO_2} — число молей CO_2 и $[O_{(адс)}]$ — концентрация адсорбированного на поверхности железа кислорода, определяемая из уравнения, отвечающего равновесию (30)

$$[O_{(адс)}] = K^*_0 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}, \tag{32}$$

отсюда

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = k^*_1 P_{CO_2} - (k^*_2 K^*_0) P_{CO} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}. \tag{33}$$

Опытные данные, полученные Доэльманом, не согласуются с этим уравнением: скорость прямой реакции растет при увеличении давления водорода. Доэльман приходит к выводу, что скорость реакции пропорциональна давлению CO_2 и растет с давлением H_2 в меньшей степени, чем это отвечало бы прямой пропорциональности.

Механизм, к которому мы пришли выше, близок к предложенному Доэльманом. Отличие заключается в том, что Доэльман считал степень покрытия поверхности кислородом пропорциональной отношению $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$, что должно иметь место при малых заполнениях поверхности кислородом, когда адсорбция следует закону Генри, в то время как кинетическое уравнение (23) соответствует средним заполнениям поверхности кислородом и логарифмической изотерме адсорбции. Уравнение (23) согласуется с эмпирически установленным Доэльманом видом зависимости скорости реакции от давления CO_2 и H_2. В его опытах содержание H_2O в исходной газовой смеси изменялось лишь в незначительной степени, поэтому он не мог заметить тормозящего действия H_2O.

5. Сопоставление кинетического уравнения с опытными данными

Мы получили для скорости реакции конверсии окиси углерода водяным паром уравнение:

$$-\frac{dP_{CO}}{d\tau} = k_1 P_{CO} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^{\beta} - k_2 P_{CO_2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right)^{1-\beta}. \tag{34}$$

Это уравнение содержит две постоянные β и k_1, которые должны быть определены из опытных данных, поскольку

$$\frac{k_1}{k_2} = K, \tag{35}$$

где K — константа равновесия реакции (1), т. е. известная величина.

Реакция в наших опытах всегда проводилась при большом избытке водяного пара; поэтому можно упростить кинетическое уравнение, а именно — считать $P_{H_2O} = 1$ атм и пренебречь обратной реакцией.

Таким образом

$$-\frac{dP_{CO}}{d\tau} = k_1 P_{CO} \frac{1}{P_{H_2}^{\beta}} \tag{36}$$

или

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{1-x}{P_{CO}^{0\,\beta} x^{\beta}}, \tag{37}$$

где x — степень превращения

$$x = \frac{P_{CO}^0 - P_{CO}}{P_{CO}^0}, \tag{38}$$

P_{CO}^0 — начальное значение P_{CO}.

Для определения величины β произведем дальнейшее упрощение уравнения. Примем, что $x \ll 1$, и заменим уравнение (37) следующим:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{1}{(P_{CO}^0)^{\beta} x^{\beta}}. \tag{39}$$

После интегрирования уравнение (39) принимает вид:

$$\frac{k_1 \tau}{(P_{CO}^0)^{\beta}} = \frac{1}{\beta+1} x^{\beta+1} \tag{40}$$

или

$$\frac{\tau}{x} = \frac{1}{(\beta+1) k_1} [P_{CO}^0 x]^{\beta}. \tag{41}$$

На рис. 4 величины $\lg \frac{\tau}{x}$ отложены против $\lg P_{CO}^0 x$, причем использованы данные с $x < 0{,}2$. Наклон прямых соответствует $\beta = 0{,}50$ при 400° С; $\beta = 0{,}46$ при 450° С и $\beta = 0{,}44$ при 500° С. Эти величины близки к 0,5, поэтому в дальнейшем будем считать, что при всех температурах $\beta = 0{,}5$. Кинетическое уравнение для синтеза и разложения аммиака содержит постоянную β, смысл которой сходен со смыслом величины β в нашем уравнении. Значение $\beta = 0{,}5$ является преобладающим при синтезе и разложении аммиака на различных катализаторах [10]. При $\beta = 0{,}5$ упрощенное уравнение (37) переходит в

$$\frac{k_1 \tau}{(P_{CO}^0)^{1/2}} = \int_0^x \frac{x^{1/2} dx}{1-x}, \tag{42}$$

откуда

$$k_1 = \frac{(P_{CO}^0)^{1/2}}{\tau} \left(\ln \frac{1+\sqrt{x}}{1-\sqrt{x}} - 2\sqrt{x} \right). \tag{43}$$

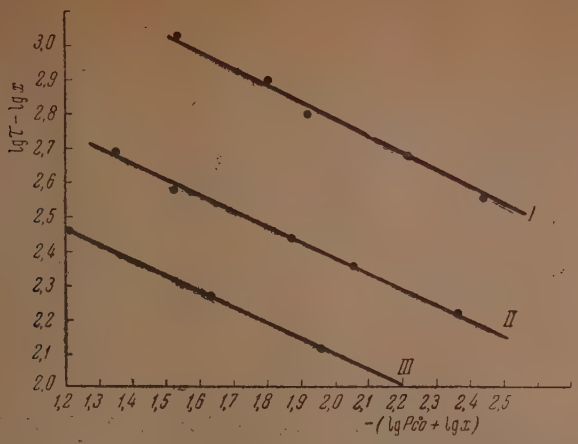


Рис. 3. Определение величины β для окисно-железного катализатора. *I*—400° С, *II*—450°С, III—500°С

Константы скорости, вычисленные по этому уравнению, приведены в табл. 1—5. Они постоянны в пределах воспроизводимости опытных данных. Если исходная смесь содержит водород, уравнение (36) при $\beta = 0{,}5$ принимает вид:

$$-\frac{dP_{CO}}{d\tau} = k_1 \frac{P_{CO}}{\left[P^0_{CO} - P_{CO} + P^0_{H_2}\right]^{1/2}}, \tag{44}$$

где $(P^0_{H_2})$ — начальное значение P_{H_2}.

Уравнение (44) после интегрирования дает

$$k_1 = \frac{(P^0_{CO})^{1/2}}{\tau}\left[\sqrt{1+u}\,\ln\frac{(\sqrt{1+u}+\sqrt{x+u})(\sqrt{1+u}-\sqrt{u})}{(\sqrt{1+u}-\sqrt{x+u})(\sqrt{1+u}+\sqrt{u})} - 2(\sqrt{u+x}-\sqrt{x})\right], \tag{45}$$

где $u = \frac{P^0_{H_2}}{P^0_{CO}}$.

Константы скорости, рассчитанные по уравнению (45), приведены в табл. 1—4. Как видно из таблиц, они достаточно постоянны. Таким образом, кинетическое уравнение удовлетворительно описывает торможение реакции водородом.

Средние значения константы скорости следующие:

400° С $k_1 = 13{,}1$ сек$^{-1}$,
450° С $k_1 = 31{,}4$ сек$^{-1}$,
500° С $k_1 = 62{,}5$ сек$^{-1}$.

Определенная из этих величин энергия активации $A_1 = 16\,500$ кал. Константа скорости как функция температуры дается уравнением:

$$k_1 = 27{,}5 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{16\,500}{RT}} \text{ сек}^{-1}. \tag{46}$$

6. Энергия активации

Величина A_1, найденная выше, является кажущейся энергией активации; зависимость ее от энергии активации лимитирующей скорость

стадии (а), может быть получена следующим образом. A_1 определяется уравнением

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_1}{RT^2}. \tag{47}$$

Согласно уравнению (18)

$$\ln k_1 = \ln \frac{\pi}{\sin \beta\pi} + \ln G_1 - \ln f + \beta \ln K_0, \tag{48}$$

отсюда

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{d \ln G_1}{dT} - \frac{d \ln f}{dT} + \beta \frac{d \ln K_0}{dT}. \tag{49}$$

Величина b в уравнении (9) зависит от температуры по уравнению

$$b = Be^{-\frac{\varepsilon}{RT}}, \tag{50}$$

где ε — теплота адсорбции 1 грамматома кислорода и B — величина, в первом приближении не зависящая от температуры. B может быть выражена через суммы по состояниям (функции распределения) газообразного и адсорбированного атома кислорода [11]. Принимая, что сумма по состояниям адсорбированного атома одинакова для всех мест поверхности, мы приходим к выводу, что величина B не должна зависеть от s.

Сопоставляя уравнение (50) с (9), находим, что

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - cs, \tag{51}$$

где ε_0 — наибольшее значение ε и c — постоянная, причем

$$f = \frac{c}{RT}, \tag{52}$$

откуда

$$\frac{d \ln f}{dT} = -\frac{1}{T}. \tag{53}$$

По уравнению Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_0}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{54}$$

где ΔH — изменение теплосодержания при реакции

$$H_2O_{(газ)} = H_{2(газ)} + O_{(газ)}.$$

Из уравнения (10) следует

$$G_1 = \varkappa_1 b^{-\beta}, \tag{55}$$

откуда

$$\frac{d \ln G_1}{dT} = \frac{d \ln \varkappa_1}{dT} - \beta \frac{d \ln b}{dT}. \tag{56}$$

Так как

$$\frac{d \ln \varkappa_1}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \tag{57}$$

где E — энергия активации реакции (а) и

$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\varepsilon}{RT^2}, \tag{58}$$

где ε — теплота адсорбции атомного кислорода на данном месте поверхности катализатора, то

$$\frac{d \ln G_1}{dT} = \frac{E - \beta\varepsilon}{RT^2}. \tag{59}$$

Принимая сумму по состояниям активного комплекса одинаковой для всех мест поверхности и сохраняя такое же предположение о сумме по состояниям адсорбированного атома, приходим к выводу, что уравнение (10) отвечает следующей зависимости

$$E = \beta\varepsilon + \text{const}. \tag{60}$$

Величины E и ε являются функциями s, однако в силу соотношения (60) разность $E - \beta\varepsilon$, входящая в уравнение (59), постоянна для различных участков поверхности. Поэтому в уравнении (59) можно брать величины E и ε для любого места или средние величины $\bar{E}$ и $\bar{\varepsilon}$, так что

$$\frac{d \ln G_1}{dT} = \frac{\bar{E} - \beta\bar{\varepsilon}}{RT^2}. \tag{61}$$

Из уравнений (47), (49), (53), (54), (61) получаем:

$$A_1 = \bar{E} - \beta\bar{\varepsilon} + \beta\Delta H + RT. \tag{62}$$

Из термохимических данных (12) $\Delta H = 118{,}6$ ккал при 450° С. Из кинетических данных $\beta = 0{,}5$ и $A_1 = 16{,}5$ ккал. $RT = 1{,}5$ ккал. Подставляя эти величины в уравнение (62), получаем

$$\bar{E} = \frac{1}{2}\bar{\varepsilon} - 44{,}3 \text{ ккал}. \tag{63}$$

Также для любого места поверхности

$$E = \frac{1}{2}\varepsilon - 44{,}3 \text{ ккал}. \tag{64}$$

Это уравнение, в частности, справедливо для наиболее слабо адсорбирующих мест. Так как должно быть $E > 0$, то теплота адсорбции атомарного кислорода на наиболее слабо адсорбирующих местах должна удовлетворять неравенству:

$$\varepsilon > 88{,}6 \text{ ккал}. \tag{65}$$

Боресков [13] принимает в качестве оценки теплоты адсорбции кислорода на восстановленной поверхности Fe_2O_3 величину 80 ккал. Она соответствует теплоте адсорбции атомарного кислорода равной 99 ккал, т. е. не противоречит полученному неравенству.

7. Кинетика конверсии окиси углерода на смешанном катализаторе

Было проведено исследование кинетики реакции конверсии окиси углерода водяным паром на смешанном катализаторе состава, близкого к указываемому Эпштейном в его книге [1]*.

Активным компонентом этого катализатора является окись железа, поэтому естественно было ожидать, что кинетика реакции не должна существенно отличаться от найденной для чистой окиси железа. Дей-

* Табл. 19, стр. 87 цитируемой книги.

ствительно, исследование дало результаты, вполне аналогичные полученным при получении кинетики на окисно-железном катализаторе. В приводимых таблицах показано действие разбавления азотом (табл. 8), добавления углекислоты (табл. 9) и водорода (табл. 10).

Таблица 8

Конверсия окиси углерода на смешанном катализаторе

530° С

% N_2	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0	0,228	19,0	0,092	50,1
25,0	0,212	18,7	0,93	59,2
39,8	0,289	27,0	0,126	63,5
44,0	0,158	18,1	0,102	55,0

Таблица 9

Конверсия окиси углерода на смешанном катализаторе

500° С

% CO_2	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0	0,160	22,1	0,106	45,1
6,0	0,152	20,8	0,087	37,8
22,0	0,166	23,7	0,110	40,5
46,4	0,162	18,5	0,095	45,6

Таблица 10

Конверсия окиси углерода на смешанном катализаторе

480° С

% H_2	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0	0,096	30,2	0,128	33,2
9,7	0,095	29,3	0,050	35,2
0	0,185	62,1	0,164	30,5
19,0	0,190	63,5	0,075	43,0
0	0,271	35,2	0,102	37,0
28,5	0,274	35,5	0,020	32,4

Константы скорости вычислялись по уравнениям (43) и (45). Средние значения константы скорости:

$$480°\,C \quad k_1 = 36{,}2 \text{ сек}^{-1}, \tag{66}$$

$$500°\,C \quad k_1 = 44{,}9 \text{ сек}^{-1}, \tag{67}$$

$$530°\,P \quad k_1 = 56{,}1 \text{ сек}^{-1}. \tag{68}$$

Энергия активации, вычисленная из средних значений констант скорости, равна 12 500 кал. Константа скорости как функция температуры выражается уравнением

$$k_1 = 13{,}1 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{12\,500}{RT}} \text{ сек.}^{-1} \tag{69}$$

Ройтер и сотрудники [2] изучали кинетику конверсии окиси углерода на катализаторе «Найтроджен», т. е. на катализаторе, аналогичном изученному нами смешанному катализатору, а также на катализаторе, полученном пропиткой активированного угля поташом. Данные этих авторов для катализатора «Найтроджен» во многом согласуются с нашими: суммарный порядок реакции по их данным равен 1, т. е. отвечает уравнению (23), энергия активации равна 15 000 кал., что близко

к величине, найденной нами. С другой стороны, Ройтер и сотрудники не обнаружили тормозящего действия водорода.

Представляет интерес рассмотрение данных, приведенных в книге Эпштейна [1]. Процесс конверсии ведется при температуре 550° С и объемной скорости 1000 час$^{-1}$. Исходный газ имеет следующий состав (округленно в объемных процентах)

CO_2	CO	H_2	N_2
7	34	37	22

Этот газ смешивается с водяным паром в пропорции: 2,5 объема водяного пара на один объем исходного газа. После конверсии и удаления водяного пара, не вступившего в реакцию, получается газ следующего состава:

CO_2	CO	H_2	N_2
29	3	51	17

Для вычисления константы скорости найдем действительный состав газовой смеси после реакции. Примем общий объем газо-паровой смеси равным 100 + 250 = 350 единиц. Тогда газ до реакции содержит 7 объемов CO_2, 34 — CO, 37 — H_2, 22 — N_2 и 250 — H_2O. Обозначим количество CO_2, CO, H_2 и N_2 в 350 объемах конвертированного газа через $\{CO_2\}$, $\{CO\}$, $\{H_2\}$ и $\{N_2\}$ соответственно. В основу расчета положим содержание CO_2 и CO в сухом конвертированном газе. Очевидно, что

$$\{CO_2\} : \{CO\} = 29 : 3 \tag{70}$$

и

$$\{CO_2\} - 7 = 34 - \{CO\}. \tag{71}$$

Отсюда находим, что $\{CO_2\} = 37{,}2$, $\{CO\} = 3{,}8$. Далее из равенств

$$\{CO_2\} : \{CO\} : \{H_2\} : \{N_2\} = 29 : 3 : 51 : 17 \tag{72}$$

получаем $\{H_2\} = 65{,}4$, $\{N_2\} = 21{,}8$.

Мы видим, что, как и следовало ожидать, $\{N_2\}$ получилось равным начальному количеству N_2. В отношении H_2 получается небольшая невязка — прирост количества H_2 в результате реакции равен 28 единицам, в то время как уменьшение количества CO (и увеличение количества CO_2) равно 30 единицам. Учитывая приближенный характер данных, можно считать согласие между начальным и конечным составом газовой смеси достаточно хорошим. Время контакта, отвечающее указанной выше объемной скорости, равно 0,59 сек. Поскольку исходная смесь содержит наряду с реагирующими газами также CO_2, H_2 и N_2, причем степень превращения велика, для вычисления константы скорости нужно осуществить интегрирование уравнения (34) без упрощений. Принимая за переменную интегрирования P_{CO}, получаем:

$$k_1 = \frac{1}{\tau}\int_{P'_{CO}}^{P^0_{CO}} \frac{[(P^0_{CO} - P_{CO} + P^0_{H_2})(P + P^0_{CO} - 2P^0_{CO} - P^0_{H_2} - P^0_{CO_2} - P_{N_2})]^{1/2}\, dP_{CO}}{P_{CO}(P + P_{CO} - 2P^0_{CO} - P^0_{H_2} - P^0_{CO_2} - P_{N_2}) - K(P^0_{CO} - P_{CO} + P^0_{CO_2})(P^0_{CO} - P_{CO} + P^0_{H_2})} \tag{73}$$

где P^0_{CO} — начальное значение P_{CO} и т. д., P'_{CO} — конечное значение P_{CO}, P — общее давление, равное в нашем случае 1 атм. Используя найденные выше величины, получаем (путем численного интегрирования) $k_1 = 135$ сек$^{-1}$. Уравнение (45) дает для 550° С $k_1 = 61{,}8$ сек$^{-1}$. Таким образом, катализатор, к которому относятся данные, приведенные Эпштейном, примерно в два раза активнее катализатора, применявшегося в наших опытах.

В заключение рассмотрим вопрос об оптимальной температуре реакции конверсии. Для экзотермических обратимых реакций, характеризующихся положительной энергией активации, каждому составу газовой смеси отвечает определенная температура, при которой процесс идет с максимальной скоростью. Мы здесь используем метод определения оптимальной температуры, примененный ранее [7] для реакции синтеза аммиака.

Скорость реакции конверсии окиси углерода дается уравнением:

$$\omega = k_1' P_{CO}\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^{\beta} - k_2 P_{CO_2}\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right)^{1-\beta}. \tag{74}$$

Из условия максимума скорости $\frac{d\omega}{dT} = 0$, принимая во внимание, что

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_1}{RT^2} \tag{75}$$

и

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A_2}{RT^2}, \tag{76}$$

где A_1 и A_2 — энергии активации прямой и обратной реакций, получаем:

$$A_1 k_1 P_{CO} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^{\beta} - A_2 k_2 P_{CO_2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right)^{1-\beta} = 0, \tag{77}$$

отсюда

$$\frac{A_2}{A_1} \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{k_1}{k_2} = K, \tag{78}$$

где K — константа равновесия:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

Таким образом, оптимальной будет такая температура, при которой K имеет значение, определяемое уравнением (78). Данные Касселя [14] для K в интервале температур 700—900° К передаются уравнением

$$\lg K = +\frac{1914}{T} - 1{,}782. \tag{79}$$

Это уравнение приводит к значению $\Delta H_{800} = -1914 \cdot 4{,}574 = -8755$ кал.

Найдем оптимальную температуру, отвечающую составу газовой смеси после конверсии, приведенному выше (по Эпштейну). A_1 примем равной 12 500 кал. Так как $A_1 - A_2 = \Delta H$, то, следовательно, $A_2 = 21\,300$ кал. Мы получаем

$$\frac{A_2}{A_1} \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \doteq 8{,}3. \tag{80}$$

Согласно уравнению (79) $K = 8{,}3$ при $T = 710°$, т. е. при $\sim 440°$ С. В промежуточных стадиях процесса оптимальная температура, разумеется, выше.

Выражаем глубокую благодарность Н. Г. Севастьянову и Е. И. Казанцевой за проведение рентгеновского исследования образцов катализатора.

Выводы

Исследована кинетика реакции конверсии окиси углерода водяным паром на окисно-железном и смешанном катализаторах. Проведено рентгеновское исследование образцов окисно-железного катализатора, показавшее, что катализатор до реакции состоит из γ-Fe_2O_3, а во время реакции превращается в магнетит Fe_3O_4 с небольшим содержанием Fe_2O_3.

Предложен механизм реакции, сводящийся к попеременному восстановлению поверхности катализатора окисью углерода и окислению водой, причем атомы кислорода расположены на поверхности катализатора беспорядочно и рассматриваются как адсорбированные. На основании экспериментальных данных выбрана лимитирующая стадия реакции — взаимодействие окиси углерода с кислородом поверхности. Исходя из указанного механизма и общих представлений о скорости процессов на неоднородных каталитических поверхностях, выведено уравнение для скорости реакции, удовлетворительно согласующееся с опытными данными.

Дано соотношение между кажущейся энергией активации и энергией активации лимитирующей стадии.

Рассмотрен вопрос об оптимальной температуре реакции.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория химической кинетики
Москва

Поступила
21. IX. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Эпштейн, Химия и технология связанного азота, ОНТИ, 1935.
2. В. А. Ройтер, С. С. Гаухман, Н. П. Писаржевская и Т. М. Гвалия, Журн. пр. хим., 13, 439, 1945.
3. J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Freuel, Ind. Eng. Chem., Anal Ed., 10, 457, 1938.
4. М. Темкин, Журн. физ. хим., 14, 1153 1940.
5. М. Темкин, Журн. физ. хим., 15, 296, 1941.
6. Z. N. Brönsted, Chem. Rev., 5, 231, 1928.
7. М. Темкин и В Пыжев, Журн. физ. хим., 13, 851, 1939.
8. Е. Татиевская и Г. Чуфаров, Журн. физ. хим., 8, 933, 1936.
9. E. Doehleman, Z. Elektrochem., 44, 178, 1938.
10. М. Темкин и С. Киперман, Журн. физ. хим., 21, 927, 1947.
11. М. Темкин, Журн. физ. хим., 11, 169, 1938.
12. F. Bichovsky, F. Russel a. F. Rossini, The Thermochemistry of Chemical Substances, 1936.
13. Г. К. Боресков, Диссертация, ин-т им. Л. Я. Карпова, 1945.
14. L. Kassel, Chem. Rev., 18, 299, 1936.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Таблица 11

Окисно-железный катализатор, образец № 3

400 °C

P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0,048	75,1	0,146	12,2
0,051	25,5	0,071	10,4
0,098	25,1	0,058	12,6
0,101	69,0	0,099	11,5
0,101	75,5	0,122	11,2
0,147	74,3	0,098	10,4
0,148	26,0	0,050	10,6
0,156	75,2	0,100	13,7
0,174	44,3	0,064	10,4
0,200	52,0	0,065	13,1
0,202	24,5	0,045	12,7
0,205	76,1	0,092	16,1
0,247	49,5	0,065	13,0
0,252	92,3	0,096	12,4
0,298	49,7	0,060	10,7
0,311	95,0	0,094	17,1
0,350	94,3	0,085	12,2
0,353	52,2	0,058	12,5

450 °C

P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0,046	15,1	0,094	29,8
0,051	77,1	0,255	29,3
0,087	50,5	0,146	24,0
0,099	20,3	0,090	31,0
0,102	75,2	0,214	32,1
0,110	44,8	0,136	26,6
0,113	44,8	0,130	26,4
0,141	54,8	0,179	39,7
0,143	25,5	0,094	31,5
0,151	76,6	0,192	36,8
0,194	44,5	0,120	30,7
0,195	45,7	0,145	39,6
0,198	61,8	0,168	38,3
0,201	44,4	0,126	32,3
0,220	55,2	0,114	23,8
0,248	45,6	0,122	33,8
0,303	61,1	0,134	32,4
0,347	60,7	0,128	32,1
0,440	72,0	0,149	37,9

500 °C

P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0,050	10,2	0,110	61,1
0,052	31,1	0,235	66,0
0,096	9,6	0,087	61,6
0,101	30,5	0,188	63,6
0,155	11,1	0,084	56,5

P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0,154	32,7	0,168	63,5
0,205	20,4	0,116	66,6
0,241	21,3	0,112	64,4
0,300	20,8	0,100	63,3
0,353	21,7	0,096	60,3

Продолжение табл. 11

P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0,107	50,9	0,227	53,3	0,270	52,6	0,186	60,3
0,125	57,2	0,232	51,4	0,300	46,2	0,192	73,5
0,162	45,0	0,196	57,1	0,300	39,1	0,172	72,9
0,158	45,0	0,193	55,7	0,310	43,0	0,170	66,0
0,182	52,3	0,220	65,2	0,315	37,2	0,156	67,8
0,189	43,7	0-177	54,6	0,340	35,0	0,143	63,3
0,199	49,6	0,193	56,7	0,340	43,5	0,166	65,7
0,230	46,3	0,191	65,1	0,340	50,9	0,182	68,7
0,234	64,0	0,206	55,2	0,380	34,5	0,142	66,0
0,247	48,9	0,197	67,0	0,420	30,7	0,118	63,0
0,258	43,8	0,188	73,5	0,480	27,0	0,104	71,8

Таблица 12

Окисно-железный катализатор. Образец № 4

450° С

P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0,050	35,8	0,199	41,3	0,119	34,6	0,166	51,8
0,060	36,9	0,204	48,4	0,126	34,4	0,167	53,8
0,076	30,2	0,185	54,1	0,160	35,7	0,148	45,9
0,084	47,8	0,220	47,9	0,310	45,8	0,120	37,8
0,094	59,7	0,251	50,6				

450° С

% H_2	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1	% N_2	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
19,5	0,315	28,3	0,036	55,1	45,6	0,094	27,9	0,156	49,4
23,9	0,352	25,1	0,029	48.5	49,3	0,103	27,6	0,133	40,7
23,1	0,374	22,8	0,018	38,1	44,0	0,159	43,6	0,174	57,0
24,1	0,320	27,0	0,026	39,5	76,0	0,151	28,5	0,110	38,3
28,6	0,450	21,6	0,015	34,8	47,5	0,199	35,7	0,151	52,4
40,0	0,430	22,3	0,016	46,1	73.5	0,210	30,4	0,125	48,1
					59,0	0,218	26,3	0.110	50,8
					51,0	0,310	26,0	0,097	49,0
					35,2	0,406	42,5	0,138	57,1
					32,8	0,451	30,6	0,084	39,2
					39,0	0,185	38,4	0,145	44,5
					0	0,149	51,1	0,173	41,9

Таблица 13

Окисно-железный катализатор. Образец № 5

500° С

% H_2	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
—	0,071	23,8	0,314	15,8
—	0,124	28,7	0,284	15,1
—	0,181	27,6	0,270	16,8
16,0	0,150	22,4	0,081	14,9
21,3	0,125	21,6	0,080	17,0
30,3	0,110	20,1	0,041	13,2

Продолжение табл. 13

$\%CO_2$	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
4,2	0,224	29,0	0,212	12,3
6,2	0,236	24,0	0,214	15,2
10,9	0,152	21,6	0,228	14,9
19,1	0,125	25,5	0,272	15,9
24,5	0,101	26,1	0,283	15,1
30,1	0,080	26,6	0,320	15,9

Таблица 14

Смешанный катализатор

500° С

P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0,068	19,7	0,126	42,1
0,089	19,2	0,111	42,0
0,124	16,5	0,104	55,6
0,125	16,2	0,101	59,2
0,130	16,6	0,087	41,2
0,150	19,3	0,091	40,0
0,155	17,5	0,083	41,6
0,157	19,4	0,081	33,8
0,160	22,1	0,106	45,1
0,164	23,0	0,110	49,5
0,180	22,4	0,100	46,2
0,189	18,7	0,084	41,8
0,191	26,3	0,126	53,0
0,192	24,6	0,090	35,5
0,193	17,8	0,078	39,5
0,206	25,6	0,096	39,0
0,228	19,0	0,092	50,1
0,257	56,7	0,186	53,6
0,302	44,1	0,147	51,0
0,309	43,7	0,130	43,2
0,312	44,3	0,137	46,8

530° С

$\%\ N_2$	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
25,0	0,212	18,7	0,093	59,2
39,8	0,289	27,0	0,126	63,5
44,0	0,158	18,1	0,102	55,0
26,0	0,135	13,0	0,080	48,1
42,0	0,167	17,2	0,089	57,5
26,5	0,169	19,8	0,095	45,6
56,4	0,194	22,1	0,110	57,8
0	0,228	19,0	0,092	50,1

500° С

$\%\ CO_2$	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
6,0	0,152	20,8	0,087	37,8
22,0	0,166	23,7	0,110	40,5
46,4	0,162	18,5	0,095	45,6
16,6	0,110	21,0	0,102	39,6
31,6	0,126	23,5	0,120	46,6
32,0	0,140	23,8	0,104	40,9
22,4	0,154	24,1	0,106	40,7
26,6	0,156	18,0	0,084	39,4
19,6	0,095	22,4	0,134	49,4

Таблица 15

Смешанный катализатор

480° С

$\%\ H_2$	P^0_{CO}	$\tau \cdot 10^3$	x	k_1
0	0,089	51,2	0,170	31,6
0	0,096	30,2	0,128	33,2
0	0,185	62,1	0,164	30,5
0	0,210	51,0	0,156	41,0
0	0,271	35,2	0,102	37,0
9,7	0,095	29,3	0,050	35,2
19,0	0,190	63,5	0,075	43,0
20,4	0,206	77,0	0,073	36,6
20,0	0,098	78,5	0,060	30,7
28,5	0,274	35,5	0,020	32,4
42,7	0,213	51,5	0,030	35,8
62,1	0,208	76,5	0,021	37,7

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Л. М. Волчкова, Л. Г. Антонова и А. И. Красильщиков

В предыдущем сообщении [1] было дано кинетическое уравнение для анодного выделения кислорода на никеле в щелочных растворах, выражающее зависимость потенциала от плотности тока и концентрации щелочи, хорошо согласующееся с экспериментальными данными.

Это уравнение было выведено, исходя из предположения о том, что лимитирующей стадией процесса выделения кислорода является разряд иона кислорода O' и что этот разряд происходит на окисле, покрывающем поверхность никеля. Последующие опыты показали, что выведенное уравнение остается справедливым до высоких плотностей анодного тока, порядка 10^{-1} А/см².

Возникает, однако, вопрос о природе окисла, на поверхности которого происходит выделение кислорода. Выяснению этого вопроса посвящено настоящее сообщение.

Кривые анодной поляризации снимались при 80° на никеле, предварительно активированном катодной поляризацией также при 80° в растворе, насыщенном водородом. Водород пропускался через раствор в продолжение всего опыта.

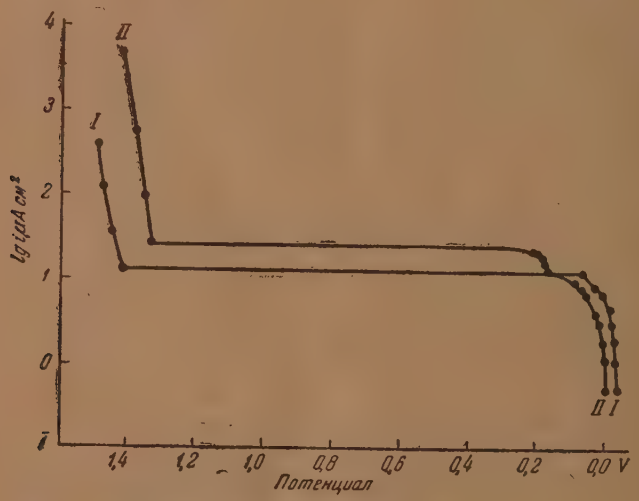


Рис. 1. Электролит насыщен водородом, $t = 80°$ С; *I* — 0,1 *N* КОН; *II* — 5 *N* КОН

На поляризационных кривых, снятых в 5 *N* и 0,1 *N* растворах едкого кали, дается зависимость между потенциалом и плотностью тока, причем значения потенциалов выражены против потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе (рис. 1).

В обоих случаях на поляризационных кривых наблюдаются три задержки. В начале поляризации потенциал соответствует значению водородного электрода: на аноде происходит ионизация водорода; затем кри-

вая отклоняется от вертикального направления, что указывает на начавшееся окисление электрода. При потенциале +0,18 V в 5 *N* растворе и +0,07 V в 0,1 *N* растворе наблюдается вторая задержка на кривой. Этот участок кривой отражает, повидимому, процесс образования $Ni(OH)_2$. На основании данных Латимера [2] для щелочного раствора любой концентрации равновесный потенциал $Ni—Ni(OH)_2$ против водородного потенциала в том же растворе равен +0,15 V. В 5 *N* растворе значение потенциала, соответствующего второй задержке, весьма близко к этой величине. В 0,1 *N* растворе значение потенциала, отвечающее второй задержке, несколько отрицательнее, что связано, повидимому, с различной степенью гидратации $Ni(OH)_2$ в этих растворах. Горизонтальный участок кривой соответствует процессу диффузии растворенного водорода к поверхности электрода при одновременном окислении электрода. Ниже на кривых заряжения (рис. 3) видно, что окисление электрода может иметь место также и при плотностях тока значительно ниже плотности тока диффузии водорода. В процессе окисления $Ni(OH)_2$, повидимому, переходит в Ni_2O_3.

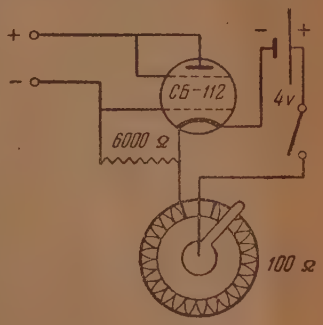


Рис. 2

При этом потенциал переходит в область более высоких значений, вплоть до + 1,34 в 5 *N* растворе и + 1,41 V в 0,1 *N* растворе щелочи (рис. 1), после чего начинается выделение кислорода. Вычисленный по литературным данным [3] потенциал $Ni—Ni_2O_3$ против водородного потенциала в том же растворе щелочи равен + 1,37 V (не зависимо от концентрации щелочи).

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что при анодной поляризации никеля на нем образуется слой Ni_2O_3 и выделение кислорода происходит на этом окисле.

К такому же выводу приводит также рассмотрение кривых заряжения, которые были получены на никелевом аноде в 5 *N* растворе едкого кали при различных плотностях тока. Подготовка электрода и условия испытания были те же, что и при снятии поляризационных кривых. Для поддержания постоянства силы тока в этом случае применялся ламповый регулятор, изображенный на рис. 2, причем отрицательное смещение на сетке лампы было пропорционально силе проходящего тока. Это устройство позволяло держать силу тока строго постоянной.

На кривых анодного заряжения (рис. 3) видно, что вначале на аноде происходит ионизация водорода, затем начинается заметное окисление электрода, и некоторое время на аноде одновременно протекают две реакции — ионизация водорода и окисление электрода.

Этот вывод непосредственно следует из большого количества электричества, протекающего через электрод в этой области заряжения.

При потенциале около + 0,2 V на кривых появляется задержка, отвечающая, как уже отмечалось выше, реакции $Ni—Ni(OH)_2$. Горизонтальный участок кривых соответствует окислению $Ni(OH)_2$ до Ni_2O_3. На кривых заряжения видно, что потенциал окисла, образовавшегося на электродной поверхности, также равен + 1,34 V, т. е. весьма близок к потенциалу $Ni — Ni_2O_3$. Точнее, этот потенциал, повидимому, соответствует переходу $Ni(OH)_2$ в Ni_2O_3 на поверхности никеля. Далее начинается выделение кислорода.

Указанное значение потенциала наблюдается также на перегибе кривых, снятых в растворах, насыщенных воздухом. На рис. 4 и 5 на кривых, снятых в 0,1 *N* и 0,01 *N* растворах щелочи, видно, что перегибы кривых происходят при потенциале около + 1,37 V.

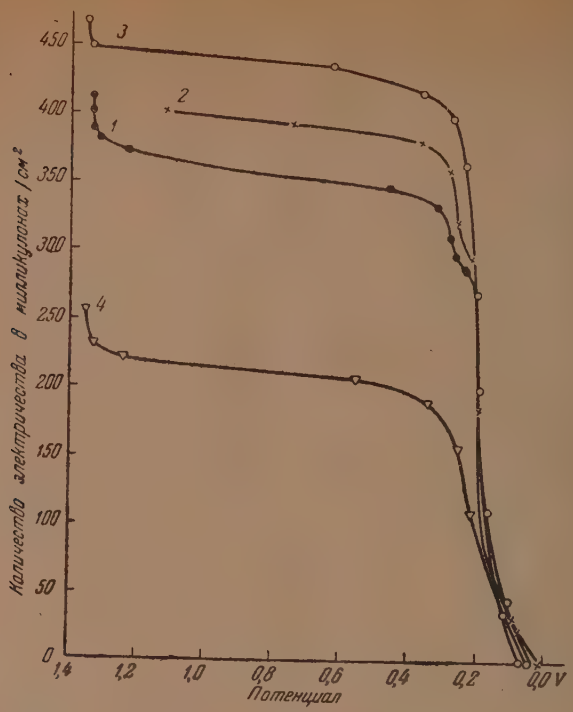


Рис. 3. Электролит 5 *N* KOH, $t = 80°$ C; *I* — 3,37 μ А/см²; *2* — 6,74 μ А/см²/см²; *3* — 10,11 μ А/см²; *4* — 13,48 μ А/см²

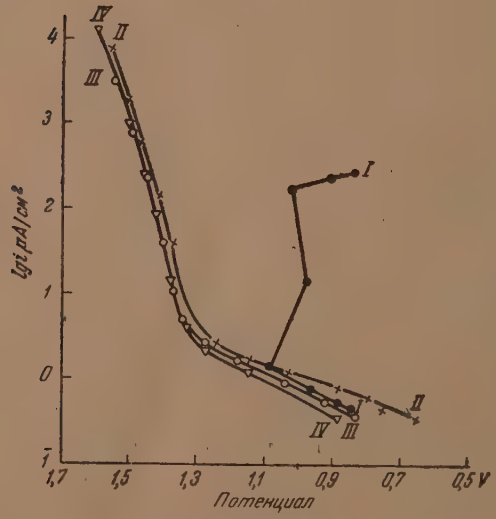


Рис. 4. Электролит 0,1 *N* KOH насыщен воздухом, $t = 80°$C; *I* — 3,7 г/л KCl; *II* — 0,2 г/л KCl; *III* — 0,1 г/л KCl *IV* — без KCl

Этот факт свидетельствует о том, что в начале поляризации в этих условиях происходит окисление анода (горизонтальный участок кривой), которое заканчивается образованием Ni_2O_3. На этом участке наблюдается сильное возрастание потенциала с повышением плотности тока. По достижении же значения потенциала + 1,37 V дальнейший рост его с плотностью тока резко замедляется и на кривой начинается область выделения кислорода. По кривым заряжения (рис. 3) можно установить, что при небольших плотностях тока от 3 до 10 μA/см² для пассивации никелевого анода при одновременной ионизации водорода требуется примерно одинаковое количество электричества около 350—400 милликулонов/см².

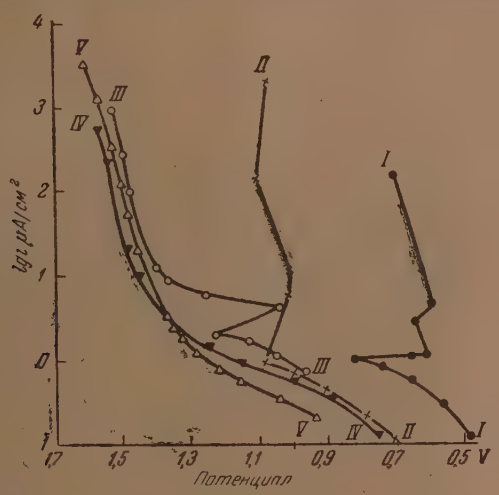


Рис. 5. Электролит 0,01 *N* KOH насыщен воздухом, $t = 80°C$; *I* — 0,9 г/л KCl; *II* — 0,46 г/л KCl; *III* — 0,2 г/л KCl; *IV* — 0,1 г/л KCl; *V* — без KCl

При повышенной же плотности тока количество электричества, необходимое для пассивации электрода, уменьшается, так как при большой плотности тока начинает сказываться нехватка водорода вследствие медленности его диффузии к поверхности электрода.

Устойчивая пассивность никеля может, однако, быть нарушена ионами хлора, причем вместо выделения кислорода возникает процесс перехода никеля в раствор. Поляризационные кривые, снятые на никеле в 0,01 *N* и 0,1 *N* растворах едкого кали с различными добавками ионов хлора в раствор, показывают, что активирующее действие ионов хлора связано с определенным соотношением между концентрацией ионов хлора и концентрацией гидроксильных ионов (рис. 4 и 5).

Критическая концентрация ионов хлора, вызывающая нарушение пассивности, тем больше, чем концентрированнее раствор щелочи. В 1 *N* растворе едкого кали, например, активации никелевого анода не наблюдалось даже при весьма значительных количествах ионов хлора (3,7 г/л KCl) и при больших поляризациях. В разбавленных же растворах, порядка 0,01 *N*, активация никелевого анода достигается уже при незначительных количествах хлорида в растворе и сопровождается разрушением электрода.

Разрушение никелевого анода в присутствии ионов хлора носит местный характер и сопровождается образованием глубоких раковин на поверхности электрода. Как можно судить по ходу поляризационных кривых,

ионы хлора препятствуют образованию Ni_2O_3, так как при определенном количестве ионов хлора в растворе значение потенциала $Ni - Ni_2O_3$ (+ 1,37 V) не достигается, и при более отрицательных потенциалах происходит растворение никеля.

Следует отметить, что депассивирующее действие ионов хлора в щелочных растворах наблюдали Ванюкова и Кабанов [4] при поляризации железного анода.

Выводы

1. Установленный ранее механизм выделения кислорода на никеле оказывается справедливым вплоть до плотностей тока, порядка 10^{-1} А/см^2.

2. В атмосфере водорода окисление активного никелевого анода связано с наличием двух промежуточных стадий, — образования $Ni(OH)_2$ и перехода $Ni(OH)_2$ в Ni_2O_3. Эта вторая стадия связана с началом выделения кислорода.

3. Анодное выделение кислорода на никеле происходит на слое Ni_2O_3, покрывающем поверхность электрода.

4. Наличие ионов хлора в разбавленных щелочных растворах при достаточно высоком отношении концентрации ионов хлора к концентрации гидроксильных ионов препятствует образованию слоя Ni_2O_3 и выделению кислорода и приводит к растворению никеля, причем коррозия в этом случае носит местный характер.

Государственный институт
азотной промышленности
Москва

Поступила
17. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Волчкова и А. Красильщиков, Журн. физ. хим., 23, 441, 1949.
2. W. Latimer, The Oxidation States of the Elements and Sheir Potentials in Aqueous Solutions, 1938.
3. A. Hickling, Trans. Farad. Soc., 43, 762, 1947; Cf. Zedner, Z. Elektroch., 22, 809, 1905.
4. Л. Ванюкова и Б. Кабанов, ДАН СССР, 59, 917, 1948.

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ СО СВИНЦОМ

М. М. Куртепов

По современным взглядам на механизм коррозии процесс электрохимического разрушения может быть поставлен в прямую зависимость от кинетики электродных процессов на катоде и аноде. В большинстве практических случаев коррозии катодные процессы оказывают основное влияние на установление общей скорости коррозии. Следовательно, исследование этих процессов имеет исключительно важное значение при изучении коррозионных явлений. Катодный процесс может осуществляться многими возможнымикатодными реакциями деполяризации. Процесс коррозии магния и его сплавов вследствие низкого значения электродного потенциала идет по преимуществу за счет водородной деполяризации.

Существенную роль при коррозии сплавов имеет наличие структурных составляющих, на которых разряд водорода происходит с достаточной легкостью. Протекание этого процесса может быть охарактеризовано величиной перенапряжения водорода на катодных поверхностях. Однако следует отметить, что перенапряжение водорода на сплавах изучено еще весьма слабо и поэтому неудивительно, что в этой части мы имеем противоречия и еще не разрешенные задачи. Фишером [1], например, было, изучено водородное перенапряжение бинарных сплавов, который нашел что оно не зависит от количественных соотношений металлов, входящих в сплав, но зависит от компонента, который в чистом состоянии имеет самое низкое перенапряжение. Это утверждение, однако, не является общим правилом. Такое суждение будет, очевидно, правильным в том случае, если один из компонентов сплава обладает значительно более низким перенапряжением водорода и если его содержится в сплаве достаточное количество.

Г. В. Акимов [2] указывает, что в эвтектических сплавах перенапряжение зависит, повидимому, не только от компонента с более низким перенапряжением, но также и от второго компонента.

Суждение о кинетике катодных процессов наиболее просто может быть сделано путем измерений поляризации катода.

В нашей работе были исследованы некоторые сплавы магния со свинцом, а также и чистые металлы (Mg и Pb), взятые в качестве катодных материалов.

Сплавы магния со свинцом были приготовлены из чистых металлов (магний, полученный сублимацией, и свинец марки СО). Сплавы отжигались в течение суток в запаянных эвакуированных трубках, при температуре несколько ниже эвтектической. Химический и металлографические анализы подтвердили состав приготовленных сплавов.

Измерение потенциалов производилось обычным методом. В качестве электролита применялся 3%-ный раствор NaCl, количество которого было обычно около 200 см³ на каждый опыт. Опыты проводились в спокойном электролите. Вспомогательным электродом для поляризации служил платиновый электрод, опущенный в тот же электролит. Сила тока измерялась гальванометром (чувствительность $0{,}1 \cdot 10^{-7}$ А). Потенциал поляризуемого катода измерялся потенциометром Рапс по отношению к серебряному электроду. Присоединение серебряного электрода к поверхности исследуемого катода осуществлялось так, что конец стандартного электрода соприкасался с электродом, потенциал которого измерялся, чтобы избежать омического сопротивления.

Монтаж образцов производился по схеме, разработанной Н. Д. Томашовым [3].

В опытах сначала измерялся потенциал электрода без наложения внешнего напряжения. Затем электрод поляризовался все возрастающим током, причем для каждой плотности тока потенциал измерялся через 3 мин., чтобы установилось некоторое стационарное состояние. После достижения максимальной плотности тока (обычно 12 mA/см²) производились аналогичные измерения обратным ходом при уменьшении поляризуемого тока до нуля.

Основные результаты проведенного экспериментального исследования сплавов и чистых металлов (магния и свинца), как катодных материалов, сведены в общую таблицу Здесь показаны установившиеся потенциалы электродов при различной плотности тока.

Электродные потенциалы сплавов магния со свинцом и чистых металлов (магния и свинца) при различной плотности тока в 3%-ном растворе хлористого натрия

№ по пор.	Электрод (указано процент свинца в сплаве)	Потенциал электрода по отношению к нормальному водородному электроду в V									
		Без тока		0,6 mA/см²	1,2 mA/см²	3,5 mA/см²		6 mA/см²		12 mA/см²	
		Начальн.	Конечн.	обратный ход	обратный ход	прямой ход	обратный ход	прямой ход	обратный ход	прямой ход	обратный ход
1	Магний чистый	1,423	1,404	1,678	1,786	—	1,924	—	2,140	—	2,334
2	Сплав (4,7%)	1,438	1,373	1,677	1,737	1,834	1,852	1,954	2,003	2,027	2,101
3	» (14,2%)	1,452	1,430	1,601	1,685	1,798	1,84	1,912	1,978	1,994	2,094
4	» (19,7%)	1,478	1,447	1,664	1,780	1,786	1,879	1,884	1,943	1,982	2,044
5	» (30,6%)	1,493	1,442	1,687	1,773	1,723	1,824	1,843	1,892	1,876	1,943
6	» (39%)	1,536	1,462	1,639	1,727	1,698	1,821	1,810	1,854	1,862	1,91
7	» (64,5%)	1,447	1,421	1,548	—	1,583	1,623	1,64	1,716	1,774	1,776
8	» (68%)	1,41	1,382	1,607	1,693	1,648	1,753	1,769	1,82	1,887	1,913
9	» (79,7%)	1,35	1,307	1,378	1,402	1,453	1,43	1,486	1,48	1,591	1,62
10	» (87,5%)	0,568	1,246	1,090	1,255	1,297	1,28	1,308	1,30	1,326	1,32
11	» (98,9%)	0,486	0,569	1,073	1,21	1,223	1,23	1,241	1,258	1,291	1,297
12	Свинец чистый	0,371	0,388	1,026	1,135	1,213	1,193	1,216	1,246	1,217	1,260

Примечание. Знак потенциала во всех случаях отрицательный

На рис. 1 показано изменение потенциала при различной плотности тока в зависимости от состава сплавов.

Из полученных данных следует, что свинец имеет более низкое перенапряжение выделения водорода, чем магний. Перенапряжение выделения водорода на магниевом электроде оказалось достаточно высоким. Введение свинца в сплав снижает перенапряжение водорода вначале резко (рис. 1), затем снижение продолжается более плавно. Отклонение наблюдается в области эвтектики со стороны магния (68% Pb). Электродный потенциал сплава этого состава, измеренный в 3%-ном растворе NaCl, имеет смещение в положительную область, из группы сплавов, близких к нему по составу. Наше изучение коррозионной стойкости сплавов системы магний — свинец в 3%-ном растворе NaCl показало, что стойкость эвтектического сплава несколько выше по сравнению с другими сплавами, близкими к нему по составу. Такое поведение сплава мы объяснили образованием на поверхности сплава тонкой защитной пленки. В данном случае усиленная поляризация, вероятно, связана с экранирующим действием пленки. Наличие пленки уменьшает фактическую поверхность, на которой происходит

разряд водорода, что приводит к повышению перенапряжения и дает на кривой пик. Исключив пик, отвечающий низкому значению потенциала катода, мы видим (рис. 1) снова более плавное понижение перенапряжения вплоть до чистого свинца.

При нашем изучении коррозионной стойкости сплавов магния со свинцом в 3%-ном растворе NaCl было показано, что максимум коррозии при-

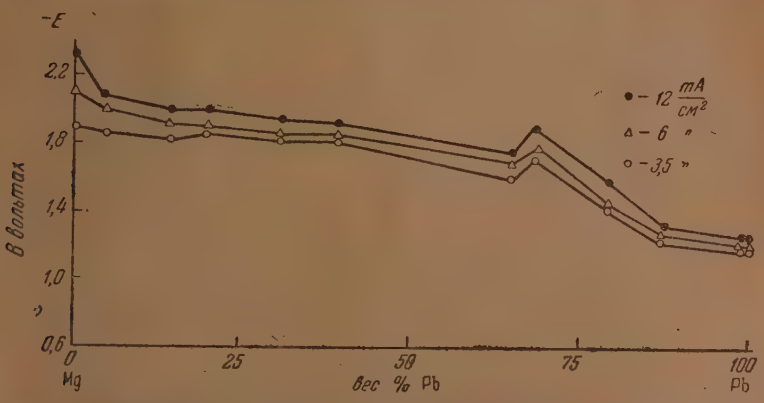


Рис. 1. Потенциал — состав для сплавов системы Mg — Pb при различной плотности тока (обратный ход)

ходится на сплавы из области интерметаллического соединения Mg_2Pb, отвечающего составу ~ 81% Pb. Казалось бы, что это должно найти отражение на кривых потенциал — состав, однако этого мы не наблюдаем. Вероятно, низкая коррозионная стойкость сплавов, близких по составу к интерметаллическому соединению (сплав, отвечающий интерметаллическому соединению, энергично разрушается с выделением водорода даже в чистой воде), объясняется не электрохимическими факторами, а чисто химическими.

Наклон кривых в случае прямого и обратного хода в основном одинаков. Кривая обратного хода для электродов из сплавов, богатых свинцом (правая часть рис. 1), очень близко совпадает с кривой прямого хода (не приведено), что указывает на отсутствие заметных изменений для электродов после катодной поляризации. Кривые обратного хода для электродов из чистого магния и сплавов, содержащих от 4,7 до 64,5% Pb, характеризуются смещением потенциала в область более отрицательных значений, чем это наблюдается при прямом ходе. Это, вероятно, связано с медленностью протекания процессов пленкообразования на поверхности электродов. Конечные потенциалы электродов после катодной поляризации мало изменились. Совпадение начальных и конечных потенциалов указывает, что при полном выключении поляризуемого тока электрод довольно быстро приходит в исходное состояние.

На рис. 2 изображены катодные поляризационные кривые, представляющие изменение потенциалов сплавов и чистых металлов (Mg и Pb), взятых в качестве электродов при катодной поляризации, в зависимости от плотности тока. На этой же диаграмме внизу справа отложены значения логарифм плотности тока — потенциал для части сплавов.

На основании полученных результатов и этой диаграммы можно сделать некоторые выводы о катодном поведении сплавов и чистых металлов.

Начальный потенциал магния и богатых им сплавов со свинцом настолько отрицателен, что уже без внешне приложенной катодной поляри-

зации идет выделение водорода сразу после погружения электродов из сплавов в электролит.

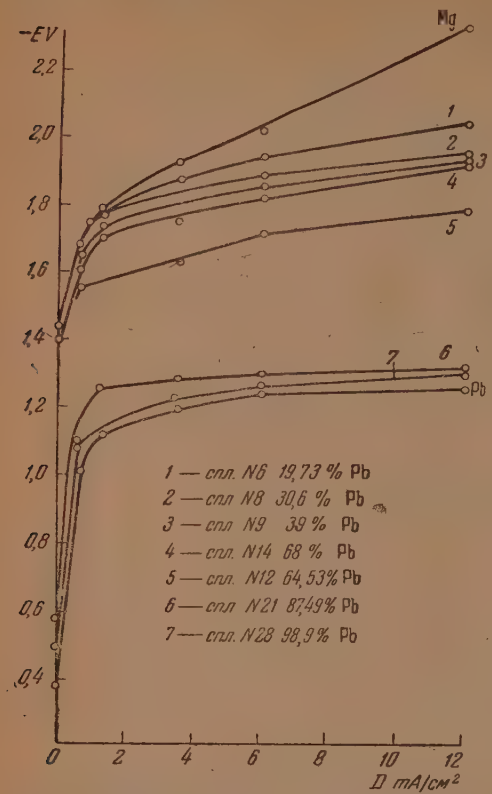


Рис. 2. Кривые катодной поляризации — плотность тока для сплавов системы Pb — Mg (обратный ход)

Далее мы видим, что характер поляризационных кривых зависит от природы металла и состава сплавов. Кривые для магния и богатых им сплавов со свинцом не показывают сразу большой поляризуемости электродов, как это имеет место для свинца и богатых им сплавов. Крутой подъем поляризационной кривой от нулевого тока в последнем случае указывает на легкую поляризуемость электродов. Для свинца и магниевых сплавов, богатых им, катодная кривая выражается логарифмической зависимостью. Этого, однако, не наблюдается для сплавов, богатых магнием.

Выводы

1. Экспериментально изучены сплавы магния со свинцом и чистые металлы магний и свинец в качестве катодных материалов.

2. Получены данные по перенапряжению выделения водорода при различной плотности тока. Показано, что введение свинца снижает перенапряжение водорода на магниевых сплавах.

3. Сняты кривые катодной поляризации. Характер кривых зависит от катодного материала (металла, состава сплава).

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
18. VIII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Крейтон, Основы электрохимии, ОНТИ, стр. 208, 1934.
2. Г. В. Акимов, теория и методы коррозионных испытаний, изд. АН СССР, стр. 113, 1946.
3. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, изд. АН СССР, 1947.

ЭНЕРГИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

I. ВЫЧИСЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ ТЕПЛОТ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Е. А. Каневский

Гапон [1] показал, что сумма теплот гидратации иона щелочного металла $Q_м$ и иона галоида $Q_г$ находится в линейной зависимости от $\frac{1}{r_м}$, где $r_м$ — радиус иона металла:

$$Q_м + Q_г = \frac{a}{r_м} + b, \tag{1.1}$$

и установил аналогичную эмпирическую зависимость для радиуса иона галоида $r_г$:

$$Q_м + Q_г = \frac{\alpha}{r_г} + \beta. \tag{1.2}$$

Из уравнения (1.1) следует, что разность теплот гидратации двух катионов

$$Q_{м1} - Q_{м2} = \frac{a}{r_{м1}} - \frac{a}{r_{м2}}, \tag{2.1}$$

откуда

$$Q_м = \frac{a}{r_м} + \text{const} = \frac{a}{r_м} + x_м. \tag{3.1}$$

Аналогично для галоидных ионов:

$$Q_г = \frac{\alpha}{r_г} + x_г. \tag{3.2}$$

Гапон показал также [1], что

$$Q_м + Q_г = \frac{a}{r_м} + \frac{\alpha}{r_г}. \tag{4.1}$$

Из сопоставления (4.1), (3.1) и (3.2) Гапон получает

$$x_м + x_г = 0 \tag{5.1}$$

или

$$x_м = -x_г. \tag{5.2}$$

Физический смысл констант $x_м$ и $x_г$ Гапоном выяснен не был. Для выяснения природы этих величин снова рассмотрим уравнения (1.1), (1.2) и (4.1). Очевидно, что эти уравнения остаются справедливыми, не зависимо от того, подразумеваем ли мы под $Q_м + Q_г$ сумму реальных теплот гидратации катиона и аниона или сумму химических теплот гидратации катиона и аниона, так как эти суммы равны друг другу. Рассмотрим с этой точки зрения уравнения (5.1) и (5.2). Если мы

будем подразумевать под $Q_м$ и $Q_г$ реальные энергии гидратации, то эти уравнения приобретут ясный физический смысл: уравнение (5.1) будет выражать компенсацию электрических работ $x_м$ и $x_г$, совершаемых при одновременном переходе одного моля катионов и одного моля анионов через разность потенциалов на границе раздела фаз раствор — вакуум, уравнение (5.2) будет указывать на то, что совершаемая работа в одном случае является положительной, в другом — отрицательной.

Если же мы будем рассматривать $Q_м$ и $Q_г$ как химические энергии гидратации ионов, то уравнения (5.1) и (5.2) не будут иметь ясного физического смысла. Больше того, из уравнений (3.1) и (3.2) в этом случае следует, что $x_м$ и $x_г$ это — те предельные величины, к которым стремятся химические энергии гидратации катиона и аниона при неограниченном увеличении их радиусов, а так как химическая энергия гидратации при неограниченном увеличении радиуса стремится к нулю, то вместо (5.2) следует написать

$$x_м = -x_г = 0. \tag{5.3}$$

Итак, если мы будем рассматривать $Q_м$ и $Q_г$ как химические энергии (теплоты) гидратации ионов, то

$$Q_м = Q_{см} = \frac{a}{r_м} \tag{3.3}$$

и

$$Q_г = Q_{сг} = \frac{\alpha}{r_г}, \tag{3.4}$$

где $Q_{см}$ и $Q_{сг}$ — химические теплоты гидратации катиона и аниона *. Если же мы будем рассматривать $Q_м$ и $Q_г$ как реальные энергии гидратации, то из очевидных уравнений

$$Q_м = Q_{рм} = Q_{см} + x_м \tag{3.5}$$

и

$$Q_г = Q_{рг} = Q_{сг} + x_г \tag{3.6}$$

и уравнений (3.1) и (3.2) следует:

$$Q_{см} = \frac{a}{r_м} \tag{3.3}$$

и

$$Q_{сг} = \frac{\alpha}{r_г}. \tag{3.4}$$

Таким образом, и в том и другом случае мы приходим к одному и тому же выводу, выражаемому уравнениями (3.3) и (3.4).

Это означает, что задача определения абсолютных химических

---

* Индекс „с“ введен нами для обозначения так называемых химических теплот гидратации, так как мы считаем терминологию Клейна и Ланге [2] неудачной. Само собою разумеется, что взаимодействие иона с молекулами растворителя является не только «химическим». Индекс „с“ должен показывать, что речь идет о теплоте гидратации, обусловленной исключительно взаимодействием, связью иона с молекулами растворителя, не зависимо от характера этого взаимодействия.

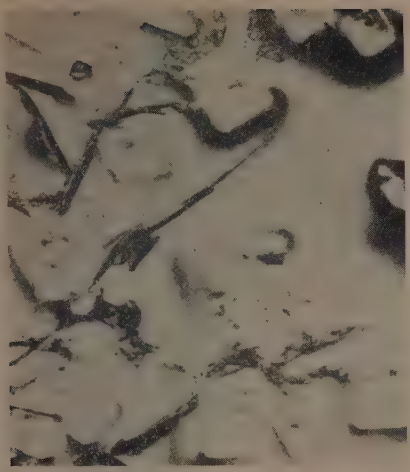


Рис. 1. Кристаллизация эвтектики $K_2Cr_2O_7$ — KCl в тройной системе $K_2Cr_2O_7$ — KCl — H_2O в присутствии 0,005% аэрозоля IB. На рисунке видна стадия обегания хромпиком первичных кристаллов хлористого калия

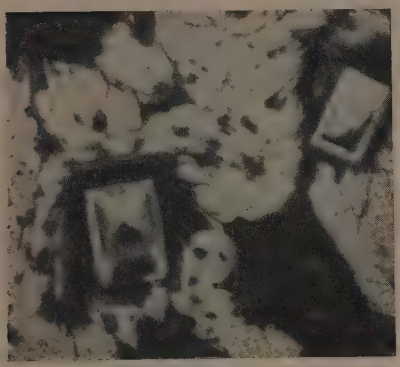


Рис. 2. Кристаллизация эвтектики $K_2Cr_2O_7$ — KCl в тройной системе $K_2Cr_2O_7$ — H_2O — KCl в присутствии 0,06% Na-таурохолата. Виден процесс обволакивания кристаллов хлористого калия хромпиком

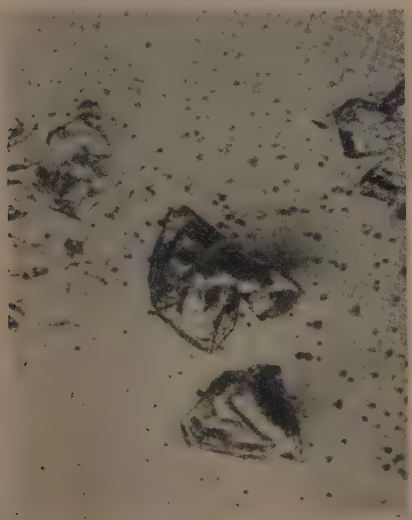


Рис. 3. Кристаллизация эвтектики $K_2Cr_2O_7$ — KCl в тройной системе KCl — $K_2Cr_2O_7$ — H_2O в присутствии 0,5% некаля. Виден процесс прорастания в жидкости дендритов хромпика и обволакивание им кристаллов хлористого калия. В кристаллах хлористого калия появились новые грани по сравнению с кристаллами, возникающими в той же эвтектике при отсутствии поверхностно-активных веществ. На рисунке видны мелкие пузырьки воздуха

теплот гидратации ионов сводится к определению величин a и α, так как величины ионных радиусов известны.

Величины a и α легко определить графическим методом [1]. Однако графический метод является несколько субъективным ввиду сравнительно большого разброса точек. Поэтому мы определили a и α другим путем. Очевидно, наиболее точный результат может быть получен при использовании всей совокупности данных для суммы теплот гидратации ионов щелочных металлов и галоидов. Обозначим сумму теплот гидратации ионов: $Li^{\cdot} + F'$; $Na^{\cdot} + F'$; $K^{\cdot} + F'$; $Rb^{\cdot} + F'$; $Cs^{\cdot} + F'$; $Li^{\cdot} + Cl'$; $Na + Cl'$; ...; $Cs^{\cdot} + J'$ через Σ.

Из (4.1) следует, что

$$\Sigma = 4a\left(\frac{1}{r_{Li^{\cdot}}} + \frac{1}{r_{Na^{\cdot}}} + \frac{1}{r_{K^{\cdot}}} + \frac{1}{r_{Rb^{\cdot}}} + \frac{1}{r_{Cs^{\cdot}}}\right) + 5\alpha\left(\frac{1}{r_{F'}} + \frac{1}{r_{Cl'}} + \frac{1}{r_{Br'}} + \frac{1}{r_{J'}}\right). \tag{6.1}$$

Если мы подставим величины ионных радиусов по Гольдшмидту, а суммы теплот гидратации по Мейеру и Гельмгольцу [3], то

$$\Sigma = 4a \cdot 4{,}331 + 5\,\alpha \cdot 2{,}250 \tag{6.2}$$

и

$$a = 196{,}5 - 0{,}649\,\alpha. \tag{6.3}$$

Подставим a согласно (6.3) в (4.1) и произведем преобразования, тогда

$$\alpha = \frac{(Q_м + Q_г) - 196{,}5 \cdot \frac{1}{r_м}}{\frac{1}{r_г} - 0{,}649\,\frac{1}{r_м}}. \tag{7.1}$$

Путем подстановки соответствующих величин в (7.1) получаем значения для α, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Ионы	α	Ионы	α	Ионы	α	Ионы	α
$Li^{\cdot}$; F'	179	$Li^{\cdot}$; Cl'	165	$Li^{\cdot}$; Br'	171	$Li^{\cdot}$; J'	172
$Na^{\cdot}$; F'	117	$Na^{\cdot}$; Cl'	192	$Na^{\cdot}$, Br'	188	$Na^{\cdot}$; J'	183
$K^{\cdot}$; F'	166	$K^{\cdot}$; Cl'	164	$K^{\cdot}$; Br'	173	$K^{\cdot}$; J'	145
$Rb^{\cdot}$; F'	167	$Rb^{\cdot}$; Cl'	184	$Rb^{\cdot}$; Br'	165	$Rb^{\cdot}$; J'	200
$Cs^{\cdot}$; F'	168	$Cs^{\cdot}$; Cl'	160	$Cs^{\cdot}$; Br'	150	$Cs^{\cdot}$; J'	145
$\alpha_{ср}$	159	$\alpha_{ср}$	173	$\alpha_{ср}$	169	$\alpha_{ср}$	169

Из данных табл. 1 вычисляем: $\alpha = 167{,}5$ или при учете вероятной ошибки вычисления α, как среднего арифметического: $\alpha = 167{,}5 \pm 2{,}8$. Если мы подставим это значение α в (6.3) и вычислим величину a, то получим: $a = 87{,}5 \pm 1{,}8$*.

Теперь мы имеем возможность вычислить абсолютные химические теплоты гидратации ионов по уравнениям

* Гапон [4] нашел графическим методом $a = 89$; $\alpha = 164$.

Таблица 3

	Li•			Na•			K•			Rb•			Cs•		
	эксп.	выч.	Δ	эксп.	выч.	Δ	эксп.	выч.	Δ	эксп.	выч.	Δ	эксп.	выч.	Δ
F′	237,6	238,2	+0,6	210,9	215,2	+4,3	191,6	191,8	+0,2	184,9	184,7	—0,2	179,4	179,0	—0,4
Cl′	205,8	204,8	—1,0	179,4	181,8	+2,4	158,5	158,4	—0,1	153,5	151,3	—2,2	144,7	145,6	+0,9
Br′	196,9	197,6	+0,7	171,9	174,6	+3,7	151,5	151,2	—0,3	144,2	144,1	—0,1	136,7	138,4	+1,7
J′	186,1	188,4	+2,3	162,5	165,4	+2,9	142,9	142,0	—0,9	135,8	134,9	—0,9	128,1	129,2	+1,1

Таблица 4

	Li•			Na•			K•			Rb•			Cs•		
	эксп.	выч. Бернаем и Фаулером	Δ	эксп.	выч. Бернаем и Фаулером	Δ	эксп.	выч. Бернаем и Фаулером	Δ	эксп.	выч. Бернаем и Фаулером	Δ	эксп.	выч. Бернаем и Фаулером	Δ
F′	237,6	225,0	—12,6	210,9	210,0	—0,9	191,6	186,0	—5,6	184,9	181,0	—3,9	179,4	173,0	—6,4
Cl′	205,8	198,0	— 7,8	179,4	183,0	+3,6	158,5	159,0	+0,5	153,5	154,0	+0,5	144,7	146,0	+1,3
Br′	196,9	194,0	— 2,9	171,9	179,0	+7,1	151,5	155,0	+3,5	144,2	150,0	+5,8	136,7	142,0	+5,3
J′	186,1	180,0	— 6,1	162,5	165,0	+2,5	142,9	141,0	—1,9	135,8	136,0	—0,2	128,1	128,0	—0,1

$$Q_{см} = \frac{87,5}{r_м}, \qquad (3.3')$$

$$Q_{сг} = \frac{167,5}{r_г}. \qquad (3.4')$$

Результаты вычисления сведены в табл. 2.

Вычислим сумму теплот гидратации ионов по данным табл. 2 и сопоставим эту сумму с данными, полученными Мейером и Гельмгольцем [3] (табл. 3).

Таблица 2

Ион	r в Å	$\frac{1}{r}$	$Q_{см}$ $\frac{ккал}{моль}$	$Q_{сг}$ $\frac{ккал}{моль}$
$Li^{\cdot}$	0,78	1,282	112,2	—
$Na^{\cdot}$	0,98	1,020	89,2	—
$K^{\cdot}$	1,33	0,752	65,8	—
$Rb^{\cdot}$	1,49	0,671	58,7	—
$Cs^{\cdot}$	1,65	0,606	53,0	—
F'	1,33	0,752	—	126,0
Cl'	1,81	0,553	—	92,6
Br'	1,96	0,510	—	85,4
J'	2,20	0,455	—	76,2

Табл. 3 показывает, что расхождения не превышают вероятных погрешностей экспериментальных данных для сумм теплот гидратации ионов.

Следует отметить, что полученные нами результаты показывают неправильность вычисления абсолютных теплот гидратации ионов, произведенного Берналем и Фаулером [4*]. Берналь и Фаулер принимают, что $Q_{cK^{\cdot}} = 92,0$, а $Q_{cF'} = 94,0$, т. е. для химической теплоты гидратации $K^{\cdot}$ принимают величину, превышающую найденную нами из экспериментальных данных на 26,2 ккал, а для F' принимают величину, которая на 32,0 ккал меньше вычисленной нами из экспериментальных данных.

Если мы рассмотрим эти величины $Q_{cK^{\cdot}}$ и $Q_{cF'}$ с точки зрения уравнений (3.1) и (3.2), то будем вынуждены, как это и делает Гапон, прийти к выводу $x_м = +26,2$; $x_г = -32,0$. Этот вывод не вызывал бы особых возражений, если бы теория Берналя и Фаулера приводила к определению реальной теплоты гидратации ионов. Однако известно, что эта теория, как и другие современные теории гидратации ионов, посвящена вычислению химической энергии (теплоты) гидратации, а в этом случае нельзя согласиться с таким выводом. Иначе говоря, эмпирические уравнения (3.1) и (3.2), найденные Гапоном, нельзя согласовать с теорией Берналя и Фаулера.

С другой стороны, из сопоставления данных табл. 3 и 4 ясно, что эмпирические уравнения (3.3) и (3.4) значительно лучше передают зависимость $Q_c = f(r)$, чем теоретическое уравнение Берналя и Фаулера.

---

* Берналь и Фаулер фактически отождествляют теплоту гидратации иона и свободную энергию гидратации иона.

Выводы

1. Показано, что на основе эмпирического уравнения для зависимости между теплотой гидратации одновалентного иона и радиусом этого иона, можно вычислить абсолютные химические теплоты гидратации.

2. Вычислены абсолютные химические теплоты гидратации

$$Li^{\cdot}, Na^{\cdot}, K^{\cdot}, Rb^{\cdot}, Cs^{\cdot}, F', Cl', Br', J'.$$

Институт редких и малых металлов
Москва

Поступила
15. VIII. 1948

ЛИТЕРАТУРА.

1. Е. Н. Гапон, Журн. физ. хим., 22, 233, 1948.
2. O. Klein, E. Lange, Z. Elektrochem., 43, 570, 1937.
3. J. E. Mayer u. Z. Helmholz, Z. phys., 75, 19, 1932.
4. J. D. Bernal a. P. H. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 515, 1933.

О ПРИРОДЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

II. ОБ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко

Теория модифицирования поверхностно-активными веществами обоснована в работах Ребиндера [1], Бенедикса [2], Гваера и Филлипса [3], Семенченко [4], Серб-Сербиной [5] и др. В этих работах показано, что поверхностно-активные вещества способствуют измельчению структуры и изменению формы выпадающих кристаллов. Исследования проводились как на металлических, так и на неметаллических системах.

Большой теоретический и практический интерес имеет изучение влияния поверхностно-активных веществ на кристаллизацию эвтектик, так как значительное количество технических сплавов имеет эвтектический (или близкий к нему) состав. Однако исследование этого вопроса на металлических системах, не дает возможности уловить всех особенностей такой кристаллизации.

Целью настоящей работы было изучение на прозрачных веществах влияния поверхностно-активных веществ на процесс кристаллизации бинарной эвтектики.

Кристаллизация фаз определяется общим термодинамическим условием: изменение термодинамического потенциала среды при возникновении кристаллического зародыша должно быть экстремальным.

Если рассматривать кристаллический зародыш, растущий из насыщенного раствора при переохлаждении расплава, в виде n-многогранника с гранями $s_1, s_2, \ldots, s_n$, обладающими удельными поверхностными натяжениями $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n$, тогда это условие можно записать в следующем виде:

$$\delta Z = \delta\left[-(Z_1 - Z_2)\,v + \sum_{i=1}^{n} \sigma_i S_i\right] = 0, \qquad (1)$$

где Z_1 и Z_2 — термодинамические потенциалы в единице объема жидкой фазы (Z_1) и твердой фазы (Z_2), v — объем образовавшегося кристалла, σ_i — поверхностное натяжение на i — грани кристалла, S_i — площадь i-поверхности кристалла. Или

$$\delta Z = -\frac{a}{3}\sum_{i=1}^{n} \delta\,(h_i S_i) + \sum_{i=1}^{n} \sigma_i \cdot \delta S_i = 0,$$

где h_i — перпендикуляры к граням из точки начала роста, а

$$a = Z_1 - Z_2.$$

Изменение объема можно представить двумя способами:

$$\delta v = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{n} (h_i \delta S_i + S_i \delta h_i) = \sum_{i=1}^{n} S_i \delta h_i; \qquad (2)$$

подставив (2) в (1), получим

$$\sum_{i=1}^{n}\left(\sigma_i - \frac{ah_i}{2}\right)\delta S_i = 0. \qquad (3)$$

При допущении о независимости роста граней получим

$$h_i = \frac{2\sigma_i}{a} \text{ или } h_1 : h_2 : \ldots : h_n = \sigma_1 : \sigma_2 : \ldots : \sigma_n. \qquad (4)$$

Следовательно, рост грани критического зародыша определяется ее поверхностным натяжением и величиной a, выражающей степень переохлаждения. Чем больше переохлаждение, тем больше a. Отсюда непосредственно вытекает вывод: с увеличением переохлаждения или с уменьшением поверхностной энергии размеры и работа образования устойчивого зародыша уменьшаются.

Уменьшение работы образования критического зародыша способствует увеличению вероятности его образования

$$W = A \cdot e^{-\frac{u}{KT}} \cdot v,$$

где u — работа образования зародыша, v — объем зародыша. Уменьшение же критического размера зародыша способствует «выживанию» большего их числа, поэтому как переохлаждение, так и уменьшение поверхностного натяжения среды должно способствовать диспергированию кристаллизующейся фазы.

Согласно формуле (4) грани, обладающие меньшей поверхностной энергией, являются наиболее развитыми. Поэтому введение поверхностно-активных веществ в раствор и адсорбция их на гранях растущего кристалла могут привести к искажению его внешней формы.

Методика эксперимента

После предварительного подбора нескольких тройных криогидратных систем для исследования была выбрана система $KCl - K_2Cr_2O_7 - H_2O$ по следующим соображениям: соли, образующие эту систему, отличаются по цвету, кристаллической структуре и линейной скорости кристаллизации. Кроме того, важным обстоятельством явилась возможность подбора бинарной эвтектики $KCl - K_2Cr_2O_7$, кристаллизующейся при комнатной температуре по мере испарения воды. До конца испарения воды состав выпадающей при постоянной температуре бинарной эвтектики постоянен [6].

Двухромовокислый калий ($K_2Cr_2O_7$)	Хлористый калий (KCl)
Молекулярный вес 294,22	Молекулярный вес 74,56
Цвет желто-красный	Цвет бесцветный
Кристаллическая система — моноклиническая	Кристаллическая решетка — кубическая
Температура плавления 395° С	Температура плавления 768° С

Возможность подбора бинарной эвтектики, кристаллизующейся при комнатной температуре, является одним из важных условий, так как для наблюдения влияния поверхностно-активных веществ на кристаллизацию было нежелательным влияние переохлаждения, которое могло бы иметь место в случае кристаллизации при более высоких температурах и могло бы исказить результаты.

В качестве поверхностно-активных веществ вводились: изопропилнафталин — сульфокислота (некаль), натриевая соль дибутилсульфоянтарной кислоты (аэрозоль IB), натровая соль таурохолатовой кислоты и агар-агар (японский, неочищенный, прозрачно белый), в количествах каждое соответственно: 0,005%; 0,01; 0,03; 0,06; 0,5 (весовые проценты).

Раствор приготовлялся в количестве 1 л из химически чистых реактивов в дистиллированной воде. Соли растворялись в воде одновременно при температуре 40° С в течение 2 час. с тщательным перемешиванием. Количество солей было взято таким, что на дне обе соли оставались в избытке. Затем раствор охлаждался до 21° С, выдерживался при этой температуре 3 час., подвергался микроисследованию и затем сливался в чистую колбу, где и сохранялся.

Поверхностно-активные вещества добавлялись к 3 см³ раствора в вышеуказанных количествах. Агар-агар вводился в раствор при температуре 21° С и выдерживался там в течение суток, после чего раствор, доведенный до кипения три раза подряд, становился прозрачным и в таком виде подвергался кристаллизации. Остальные вещества вводились в раствор при 30° С и в течение 3—5 мин. полностью растворялись. При больших добавках наблюдалось некоторое помутнение раствора и интенсивное образование пены при взбалтывании.

Идентичность условий эксперимента достигалась путем испарения воды при одной и той же температуре 21° С из раствора равного объема, помещенного в открытый бюкс с плоским дном.

Микроисследование производилось на вертикальном металлмикроскопе Рейхерта а также на поляризационном микроскопе Лейтца в проходящем свете. Микрофотографирование и наблюдения велись при увеличениях: ×23, ×26, ×48, ×64.

Параллельно определялось изменение вязкости раствора при введении в него поверхностно-активных веществ — агар-агара и некаля. Определение вязкости раствора осуществлялось с помощью измерения амплитуды затухающих крутильных колебаний шарика в исследуемой жидкости и подсчитывалась по формуле Фершаффельта. Вязкость растворов с агар-агаром измерялась при температуре 60 и 26° С, вязкость растворов с некалем определялась при температуре 21° С.

Измерялась также максимальная линейная скорость кристаллизации фаз бинарной эвтектики в присутствии и без поверхностно-активных веществ. Измерения линейной скорости кристаллизации производились путем определения времени, необходимого для продвижения дендрита или вершины кристалла на 0,1 мм.

В растворах с агар-агаром измерялась линейная скорость кристаллизации первичных кристаллов в контакте, перед контактом, и кристаллов, растущих далеко друг от друга. В растворах с некалем, аэрозолем IB, Na-таурохолатом измерялась линейная скорость кристаллизации кристаллов хлористого калия при их росте и хромпика при «обегании» кристаллов KCl.

Обсуждение результатов

Существует мнение, что модифицирующее действие присадок связано с увеличением вязкости сплавов [7]. Для определения влияния физических свойств среды и проверки указанного мнения мы вводили в исследуемую эвтектику поверхностно-активные вещества, как увеличивающие, так и не увеличивающие вязкость среды. Ниже приведены данные (табл. 1) по вязкости эвтектики с добавками агар-агара и некаля (в пуазах).

Таблица 1

Добавка поверхностно-активных веществ в весовых %	Без добавок	С некалем	С агар-агаром	
	вязкость $\eta_{21°\,C}$	вязкость $\eta_{21°\,C}$	вязкость $\eta_{26°\,C}$	вязкость $\eta_{60°\,C}$
0	0,0144	—	—	—
0,005	—	0,0144	0,236	0,0120
0,150	—	0,0121	0,336	0,144

В то время как из водного раствора хромпик кристаллизуется в виде сильно разветвленных дендритов, растущих с большой скоростью кристаллизации, а хлористый калий образует кристаллы почти правильной формы, в эвтектике обе фазы растут в форме правильных кристаллов с весьма заниженными линейными скоростями кристаллизации.

Так как в случае кристаллизации бинарной эвтектики кристаллы обеих фаз образуются одновременно, то представляло интерес проследить изменение процесса кристаллизации при введении поверхностно-активных веществ, как весьма интенсивно действующих только на одну из фаз, так и веществ, действующих на обе фазы одновременно.

В результате предварительных исследований оказалось, что агар-агар поверхностно-активен по отношению к кристаллам и хромпика

и хлористого калия, а остальные вещества — некаль, аэрозоль IB, Na-таурохолат — поверхностно-активны главным образом по отношению к кристаллам хлористого калия. Все указанные вещества измельчают структуру и увеличивают число центров той из фаз в эвтектике, по отношению к которой они являются поверхностно-активными. В табл. 2 приведены числа кристаллов в закристаллизовавшейся эвтектике приходящихся на 1 мм².

Таблица 2

Число кристаллов в эвтектике (в 1 мм²) в зависимости от содержания поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества	Фаза	Содержание поверхностно-активного вещества в вес. %					
		0	0,01	0,03	0,06	0,2	0,5
Na-таурохолат	KCl	0,5	1,31	2,32	2,70	>32,8	>131,5
Некаль	KCl	0,5	1,21	1,23	1,46	1,80	2,53
Аэрозоль IB	KCl	0,5	1,46	—	1,66	—	1,80
Агар-агар	KCl	0,5	0,51	0,50	0,60	0,80	0,10
»	$K_2Cr_2O_7$	0,5	0,51	1,6	2,1	3,6	8,0

Подсчет числа кристаллов хромпика при добавках первых трех поверхностно-активных веществ затруднителен, так как он растет в этом случае в виде весьма разветвленных дендритов.

Из табл. 2 видно, что малые добавки первых трех поверхностно-активных веществ способствуют увеличению числа кристаллов хлористого калия и их измельчению. Агар-агар действует в том же направлении, но на обе фазы одинаково интенсивно.

Большие добавки поверхностно-активных веществ способствуют огрублению структуры. Это явление можно объяснить тем, что, при наличии большого количества поверхностно-активного вещества в растворе, его молекулы обволакивают большинство растущих кристаллов и препятствуют их росту до того, как они достигнут критического размера. Поэтому число устойчивых зародышей уменьшается.

Измельчение же кристаллов при небольших добавках таких веществ вполне объяснимо с точки зрения рассуждений, приведенных во введении.

Эффект воздействия поверхностно-активных веществ на форму кристаллов имеет место и при кристаллизации фаз в эвтектике. Они способствуют появлению новых граней на кристаллах хлористого калия.

Хромпик, кристаллизующийся в эвтектике в виде правильных кристаллов моноклинической формы, при добавках этих веществ растет в форме дендритов.

Агар-агар уже в количестве 0,012% способствует округлению кристаллов хромпика и появлению дендритов у вершин кристаллов хлористого калия.

Таблица 3

Фаза	Линейная скорость кристаллизации солей из водных растворов	Линейная скорость кристаллизации фаз в эвтектике		
		Первичных кристаллов	Вблизи контакта	В контакте
$K_2Cr_2O_7$	2 мм/сек	0,008 мм/мин	0,0006 мм/сек	0,0010 мм/сек
KCl . . .	0,028 мм/сек	0,001 мм/сек	0,01 мм/сек	0,01 мм/сек

Введение поверхностно-активных веществ влияет и на скорость кристаллизации фаз в эвтектике.

В табл. 3 приведена линейная скорость кристаллизации фаз из их водных растворов и в эвтектике.

Линейная скорость кристаллизации фаз в эвтектике с добавками поверхностно-активных веществ, не увеличивающих вязкость, приведена в табл. 4.

Таблица 4

Модификатор	Содержание поверхностно-активной добавки в вес. %					
Фаза	0,005	0,01	0,03	0,06	0,1	0,5
Аэрозоль IB: KCl	—	0,003	0,003	0,002	—	—
Вблизи контакта аэрозоль $K_2Cr_2O_7$	—	0,020	0,025	0,025	0,030	—
Некаль: KCl	0,006	—	0,003	0,003	0,03	—
Некаль: $K_2Cr_2O_7$	—	0,005	0,005	0,01	0,03	0,05
Na-таурохолат: $K_2Cr_2O_7$	—	—	—	—	0,02	—

Из приведенных данных видно, что небольшие добавки поверхностно-активных веществ уменьшают линейную скорость кристаллизации фаз, по отношению к которой они поверхностно-активны, и увеличивают линейную скорость кристаллизации той из фаз, по отношению к которой они или менее активны или вообще неактивны.

Добавка агар-агара дает более сложную зависимость линейной скорости кристаллизации фаз от содержания его в растворе, которую можно объяснить различной степенью активности агар-агара по отношению к кристаллам обеих фаз.

Поверхностно-активные вещества способствуют также изменению характера кристаллизации эвтектических сплавов. В зависимости от введения поверхностно-активных веществ, увеличивающих или не увеличивающих вязкость среды, это влияние различно.

При добавлении агар-агара в количествах 0,015% и более кристаллизация происходит следующим образом: возникают кристаллы обеих фаз, причем кристаллы хромпика гораздо более диспергированы. При введении агар-агара раствор приобретает значительную вязкость, которая затрудняет диффузионные процессы и почти прекращает концентрационные токи, усиливая этим концентрационную неоднородность в растворе вокруг растущих кристаллов фаз. При таких добавках агар-агара можно наблюдать, как вблизи кристаллов хлористого калия жидкость резко обогащается хромпиком, образуя темнокрасные каемки. С приближением кристалла хромпика усиливается диффузия хромпика из обогащенных областей жидкости к приближающемуся кристаллу, каемка вокруг кристалла хлористого калия становится все тоньше и тоньше, а жидкость вокруг кристалла хромпика темнее за счет обогащения хромпиком. Кристалл хромпика начинает интенсивно расти. После значительного утоньшения каемки вокруг кристалла хлористого калия можно наблюдать снова рост кристалла хлористого калия в форме дендритов, прорастающих жидкость с вершин кристалла.

При введении поверхностно-активных веществ, практически не изменяющих вязкость среды и интенсивно воздействующих только на одну из фаз эвтектики (в нашем случае на хлористый калий), кристаллизация происходит несколько иначе. Введение таких веществ, как некаль, аэрозоль IB, Na-таурохолат, способствует усиленному росту большого количества кристаллов хлористого калия. Когда рост этих кристаллов практически прекращается, внезапно возникает дендрит хромпика вдалеке от кристаллов хлористого калия, приближается к последним, жидкость

вокруг которых, повидимому, значительно обогащена хромпиком и действуя в качестве затравки, заставляет кристаллизоваться хромпик с большой скоростью вокруг кристалла хлористого калия. Дендриты хромпика прорастают весь объем жидкости, обегая с большой скоростью кристаллы хлористого калия. Описанный процесс показан на рис. 1, 2, 3.

Если к моменту обегания кристаллов первоначально возникшей фазы дендритами второй фазы, в жидкости содержится еще достаточное количество вещества первой фазы, то после прорастания жидкости дендритом второй фазы можно наблюдать вторичное разрастание кристалла первой фазы. Это может быть при небольшой поверхностной активности вещества по отношению к растущим кристаллам первой фазы или при большом содержании вещества первой фазы в эвтектике. Такой случай нами наблюдался при добавках некаля и агар-агара и совершенно не наблюдался при добавках Na-таурохолата и аэрозоля IB, что можно объяснить тем, что эти два вещества более поверхностно-активны по отношению к кристаллам хлористого калия, чем некаль и агар-агар, что подтверждают и данные о числе кристаллов в единице площади (табл. 1).

Такое окутывание одной фазы другой происходит вследствие диффузионного разделения однородной жидкости и местного пересыщения ее одним из компонентов. При кристаллизации в эвтектике первичных кристаллов одной из фаз вокруг них образуется неустойчивая среда, пересыщенная вторым компонентом. При определенных условиях эта неустойчивая прослойка может закристаллизоваться, образуя оболочку одной фазы вокруг другой. Такому диффузионному разделению эвтектики помогают в нашем случае поверхностно-активные вещества, действующие на одну из фаз эвтектики, способствующие кристаллизации кристаллов этой фазы из раствора и вследствие этого обогащению оставшегося раствора вторым компонентом. Возникшие кристаллы второй фазы растут в сильно пересыщенном растворе и поэтому, обладая большой линейной скоростью кристаллизации, развиваются в форме дендритов.

Необходимо указать, что подобный характер процесса кристаллизации эвтектики при сильных переохлаждениях был обнаружен Бочваром [8] на системе пиперонал-азобензол. Пешковым [9] на системе толуол-бензол показано, что при сильном переохлаждении возможна кристаллизация только одной из фаз эвтектики вплоть до подавления кристаллизации второй фазы (застекловывание ее).

При переохлаждении изучаемой системы $K_2Cr_2O_7$— KCl также обнаружено сначала выпадение хромпика в виде правильных кристаллов, а затем возникновение в жидкости быстро растущих дендритов хлористого калия.

Подобная раздельная кристаллизация фаз указывает на смещение эвтектической точки. Такая кристаллизация, вероятно, возникает при наличии обстоятельств, благоприятствующих местному пересыщению, а также облегчающих кристаллизацию в области местного неустойчивого пересыщения.

На такое действие поверхностно-активных веществ нами было указано ранее, на основании теоретических соображений [10].

Выражаем благодарность акад. П. А. Ребиндеру за ценные советы и помощь в работе и Э. В. Поляк за помощь при измерении вязкости.

Выводы

1. При кристаллизации бинарной соляной эвтектики $K_2Cr_2O_7$— KCl из водного раствора, поверхностно-активные вещества, вводимые в раствор в количестве 0,005—0,1%, способствуют измельчению и увеличению числа кристаллов той из фаз в эвтектике, по отношению к которой они являются поверхностно-активными.

Поверхностно-активные вещества изменяют внешнюю форму кристаллов фаз в эвтектике.

2. Линейная скорость кристаллизации фаз в эвтектике, по отношению к которым введенные вещества поверхностно-активны, уменьшается, по отношению к которым мало активны, увеличивается за счет пересыщения жидкости этим компонентом.

Поверхностно-активные вещества влияют на процесс эвтектической кристаллизации, смещая эвтектическую точку.

Институт
Авиационных материалов
Москва

Поступила
27. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Сборник «Исследования в области физико-химии поверхностных явлений» 1936; Качественная сталь, № 3, 31, 1934.
2. C. Benedicks, Chimie et Industrie, v. 41, № 3, 434, 1939.
3. Gnyer a. Phillips, Journ. Inst. Met., 36, 1926.
4. В. К. Семенченко, Минеральное сырье, № 6, 1936; Цветные металлы, № 6, 1936.
5. Н. Н. Серб-Сербина, Журн. физ. хим., 5, 9—10, 1934.
6. А. В. Раковский, Введение в физич. химию, стр. 389, 1938.
7. Э. В. Поляк и С. В. Сергеев. Труды конференции по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, 3, 1945.
8. А. А. Бочвар, Механизм и кинетика кристаллизации сплавов эвтектического типа, 1935.
9. В. Пешков, Журн. физ. хим., 20, 8, 1946.
10. С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, Труды МАТИ, вып. 4, 1948.

НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

А. К. Абас-Заде

Существует несколько эмпирических и полуэмпирических формул, устанавливающих связь между коэффициентом теплопроводности жидкостей с другими их параметрами. (Формулы Вебера [1], Бриджмена [2], Кардоса [3], Боровика [4] и др.).

Предводителев [5] предложил формулу, устанавливающую связь между коэффициентами теплопроводности, вязкости, теплоемкости и свободным объемом жидкого состояния:

$$K = \frac{f}{\gamma} C_p \eta \left(1 - \frac{b}{v}\right). \tag{1}$$

Здесь $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ а b — постоянная Ван-дер-Ваальса. Проверка этой формулы на жидкостях при 0° С дала положительные результаты. Формула (1) обоснована Предводителевым с помощью теории адиабатических инвариантов и теории подобия [6]. Формулу (1) можно привести к виду, более удобному для сравнения с опытными данными.

Подставляя значения вязкости из формулы Бачинского (7) для вязкости неассоциированных жидкостей

$$\eta = \frac{C_Б}{v - b},$$

и формулы Мак-Леода [8], видоизменившего формулу Бачинского

$$\eta = \frac{C}{(v-b)^B}$$

в формулу Предводителева, получим:

$$\left.\begin{aligned} k &= \frac{f}{\gamma} C C_p \frac{(v-b)^{1-B}}{v} \\ \text{и} \quad k &= \frac{f}{\gamma} \frac{C_Б \cdot C_p}{v} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

или учитывая, $C_p = \gamma C_v$, получим:

$$\left.\begin{aligned} k &= f \cdot C \frac{C_v}{v(v-b)^{B-1}} \\ k &= f \frac{C_Б C_v}{v}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Используем термодинамическое соотношение:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{4}$$

Учитывая, что

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

$$E = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T,$$

где α — коэффициент термического расширения, β — коэффициент сжатия, E — коэффициент упругости, можно равенство (4) преобразовать к следующему виду

$$C_p = C_v + E\alpha v p T.$$

Но так как

$$\alpha = E\beta P,$$

то отсюда следует

$$C_p = C_v + \frac{\alpha^2}{\beta} T v$$

или

$$C_v = \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \frac{\alpha^2}{\beta} T v.$$

Пользуясь соотношением Предводителева

$$\gamma = 1 + \alpha T,$$

которое получено им, исходя из принципов термодинамики и теории циклических движений, получим:

$$\left.\begin{aligned} C_v &= \frac{\alpha}{\beta} v \\ C_p &= \frac{\alpha}{\beta} v (1 + \alpha T). \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Подставим значение удельной теплоемкости при постоянном объеме из равенства (5) в формулы (3). Для коэффициента теплопроводности жидкостей получим:

$$K = fC \frac{\alpha}{\beta} (v - b)^{1-B}. \qquad (6)$$

Для нормальных жидкостей будем иметь

$$K = fC_Б \frac{\alpha}{\beta}. \qquad (7)$$

В этих формулах коэффициент теплопроводности выражен в системе CGS. Однако в большинстве случаев величины выражаются в кг·см$^{-2}$·градус$^{-1}$; при пользовании ими следует предыдущие выражения умножить на $A = 0{,}024$, чтобы выразить коэффициент теплопроводности в кал·см$^{-1}$·градус$^{-1}$.

Тогда будем иметь

$$\left.\begin{aligned} K &= AfC \frac{\alpha}{\beta} (v - b)^{1-B} \\ K &= AfC_Б \frac{\alpha}{\beta}. \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Формулы (8) устанавливают связь между коэффициентами теплопроводности жидкостей с ее коэффициентами термического расширения, объемного сжатия и свободным объемом. Так как α и β для всех жидкостей являются функциями температуры и давления, то полученные выше формулы одновременно показывают не только температурную зависимость величины K, но и ее зависимость от давления.

Таким образом, считая количества C и $C_Б$ не зависимыми от температуры мы можем проследить за изменениями коэффициента теплопроводности жидкости с давлением и температурой по изменению отношения $\frac{\alpha}{\beta}$. В этом мы находим подтверждение научного прогноза Д. И. Менделеева, написавшего еще в 1884 г.: „за сим для дальнейшего успеха в изучении механики жидкостей должно ждать новых опытных и теоретических исследований о сжимаемости жидкостей при разных температурах и об отношении ее к модулю расширения...“ [9].

Предположим, что уравнение состояния жидкости можно изобразить в таком достаточно общем виде:

$$(P_i + p) = f(v) \cdot T.$$

Здесь P_i — внутреннее давление.

В этом случае согласно формуле (4) будем иметь

$$C_p = C_v + (P_i + p)\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

или

$$C_p = C_v + (P_i + p)\alpha v.$$

Из сравнения полученной формулы с соотношением $\gamma = 1 + \alpha T$, для случая атракционного потенциала Ван-дер-Ваальса получим:

$$C_v = \frac{P_i + p}{T} v. \tag{9}$$

Далее, имея в виду соотношение (5), получим:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{P_i + p}{T}. \tag{10}$$

Известно, что внутреннее давление меняется в зависимости от темтаратуры и внешнего давления, т. е.

$$P_i = \frac{a}{v^2} = a\rho^2 = f(pT).$$

Если для плотности воспользоваться интерполяционной формулой вида

$$\rho^2_{p,\,t} = \rho_t^2 + bp + b_1 p^2, \tag{11}$$

для P_i будем иметь:

$$P_i = a\rho_t^2 + abp + ab_1 p^2.$$

Обозначая $ab = \varphi$ и $ab_1 = \omega$, получим

$$P_i = a\rho_t^2 + \varphi p + \omega p^2.$$

В первом приближении температурная зависимость плотности может быть выражена так:

$$\rho_i = \frac{\rho_0}{1 + \alpha t}. \tag{12}$$

Следовательно, имея в виду равенство $a\rho_0^2 = P_{i0}$, получим

$$P_i = \frac{P_{i0}}{(1+\alpha t)^2} + \varphi p + \omega p^2. \tag{13}$$

Подставляя равенство (13) в формулу (10) и вводя обозначение $\varphi + 1 = \psi$, получим:

$$\frac{\sigma}{\beta} = \frac{\frac{P_{i0}}{(1+\alpha t)^2} + \psi p + \omega p^2}{T}. \tag{14}$$

Но при не очень высоких давлениях b порядка $p \leqslant 500$ кг/см² можно ограничиваться двумя первыми членами.

Подставляя равенство (10) в формулы (8), соответственно получим:

$$\left.\begin{aligned} K &= AfC\frac{P_i + p}{T}(v-b)^{1-B}, \\ K &= AfC_{\text{Б}}\frac{P_i + p}{T}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Из последних равенств видно, что при постоянном внешнем давлении с повышением температуры жидкости теплопроводность ее должна уменьшаться обратно пропорционально абсолютной температуре и, наоборот, при постоянной температуре с увеличением давления она должна линейно увеличиваться с давлением, что подтверждается многочисленными опытами.

Опытная проверка формулы теплопроводности жидкостей

Для опытной проверки полученной нами формулы мы умышленно подобрали нормальные жидкости, для которых постоянная Бачинского является известной (эти данные мы взяли из его работы).

Значения α и β в зависимости от температуры и давления для жидкостей вообще и для подобранных нами органических соединений, в частности, не являются достаточно изученными и количественные закономерности изменения указанных коэффициентов от температуры и давления не установлены. Поэтому пришлось использовать имеющиеся в литературе данные, полученные при различных температурах и давлениях. Эти данные принадлежат главным образом Амага, Ричардсу, Бриджмену, Бирону, Бертоле и др. [10].

Опытную проверку формулы (8) или (15) мы провели для следующих случаев:

а) Теплопроводность некоторых органических жидкостей при нормальных условиях

В табл. 1 мы приводим результаты вычисления коэффициента теплопроводности 12 органических жидкостей, которые оказались удобными для проверки полученной выше формулы. Следуя Предводителеву, значение f мы приняли равным 2,3 и 1,8; для обоих вариантов мы вычислили коэффициенты теплопроводности и результаты сравнили с экспериментальными данными (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что эти жидкости могут быть разбиты на два класса: к первому классу принадлежат бензол, толуол, ацетон, хлороформ, сероуглерод, бромистый этил, иодистый этил, для которых при $f = 1{,}8$ вычисленный коэффициент теплопроводности хорошо согласуется с опытами.

Таблица 1

Теплопроводность некоторых органических жидкостей

Вещества	t °C	$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^6$	$C \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$			
					$f=2,3$	$f=1,8$	эксп.	t °C
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Бензол	16	1230	90	581	438,3	343	333	5
Толуол	16	1080	79,6	570	427,5	334	349	0
Ацетон	20	1380	82	600	557,4	436	423	0
Этиловый эфир	0	1511	147	571	324	253	338	0
Хлороформ	20	1270	94,9	475	351	274,5	288	12
Сероуглерод	0	1130	80	471	367	287	267	0
Бромистый этил	20	1241	90	399	301,7	236	247	12
Иодистый этил	20	1179	74	348	303,5	237,5	222	12
Пентан	20	1660	174	612	320,9	251,2	285	14
Гексан	20	1450	159	640	321,5	251,6	364	4
Гептан	23	1250	134	654	335,7	262,7	337	4
Октан	23	1272	121	665	385,4	231,6	375	4

Ко второму классу принадлежат этиловый эфир, пентан, гексан, гептан и октан, для которых получается хорошее совпадение теоретического результата с наблюдениям при $f = 2,3$.

В тех соединениях, где число атомов водорода в молекуле больше или равно 10, формула удовлетворяется при $f = 2,3$; а в соединениях, где это число меньше 10, — при $f = 1,8$.

б) Теплопроводность некоторых жидкостей при атмосферном давлении в зависимости от температуры

Ход изменения коэффициента теплопроводности с температурой в соответствии с формулой (8) удалось проверить для этилового эфира, бензола и толуола. В табл. 2 сопоставлены результаты вычислений по формуле (8) с нашими измерениями (11). Отметим, что наши данные для этилового эфира при температуре 10° С хорошо согласуются с данными Гольдштейна ($K = 338 \cdot 10^{-6}$ при $t = 0°$ С), а для толуола при температуре 70° С также хорошо согласуется с измерениями Бриджмена ($K = 364 \cdot 10^{-6}$ при $t = 64°$ С).

Значение α является средним для интервала температуры, который указан в таблице. Значение β также является средним для давлений

Таблица 2

Вещество	t °C	$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$ по формуле (20)	$K \cdot 10^6$ по нашим измерениям
1	2	3	4	5	6
Этиловый эфир	0—20	1511	147	324	330
$f = 2,3$	20—40	1687	176	302,1	304
$C_Б = 571 \cdot 10^{-6}$	40—60	1779	208	269,6	270
	60—80	1947	296	207,3	209
Бензол	10—20	1230	90	343	336
$f = 1,8$	30—40	1280	100,3	318,75	312
$C_Б = 581 \cdot 10^{-6}$	40—60	1380	111	311,23	302
	60—80	1460	126	288,6	286
Толуол	0—20	1080	79,6	334	390
$f = 1,8$	25—50	1120	100	275,78	351
$C_Б = 570 \cdot 10^{-6}$	50—70	1180	114	253,63	336

от 1 до 200 атм. Таким образом, значение коэффициента теплопроводности, указанные в таблице, вычисленные по формуле (8), не могут быть точными. Между тем имеется не только качественное, но для эфира и бензола полное количественное согласно вычисленным результатам с наблюденными.

Отклонения результатов теоретического подсчета для толуола с экспериментальных данных мы объясняем нечистотой препарата, который был в наших руках, или неточными значениями α и β.

в) Теплопроводность жидкостей при постоянной температуре в зависимости от давления

1. Для проверки формулы (8) при высоких давлениях следует отношение $\frac{\alpha}{\beta}$ заменить равенством (14). Значение $P_{i0}\psi$ и ω могут быть вычислены при помощи решения систем уравнения по данным α и β.

В табл. 3 приводятся значения внутреннего давления некоторых жидкостей при нормальных условиях, вычисленные по формуле (10).

Таблица 3

Вещество	$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^6$	P_{i0}
Бензол	1230	90	3728
Толуол	1080	79,6	3703,6
Ацетон	1380	82	4593,6
Этиловый эфир	1511	147	2805
Хлороформ	1270	94,9	3652,4
Сероуглерод	1130	80	3855
Бромистый этил	1241	90	3763
Иодистый этил	1179	74	4348
Пентан	1660	174	2604
Гексан	1250	134	2543
Октан	1272	121	2863

Эти значения молекулярного давления не противоречат значениям, вычисленным другим способом; например, для этилового эфира по теплоте испарения найдено $P_{i0} = 2800$ кг/см^2, что в точности отвечает нашим вычислениям. В табл. 4 сопоставлены результаты теоретического подсчета относительного коэффициента теплопроводности некоторых жидкостей при $t = 30°$ C с экспериментальными данными Бриджмена [2].

Из табл. 4 видно, что результаты теоретического подсчета коэффициента теплопроводности указанных жидкостей в интервале давления 1000—1200 кг/см^2 хорошо согласуются с опытными данными, за исключением теплопроводности толуола, где при давлении 1200 кг/см^2 получается сильное отклонение этих результатов из опыта. Такое отклонение объясняется тем, что толуол при 30° C под давлением 99 000 кг/см^2 затвердевает, и поэтому коэффициент теплопроводности твердого толуола скачкообразно повышается.

Полученная нами формула позволяет также с большей точностью предвычислить коэффициент теплопроводности жидкости в критической области.

Наши экспериментальные исследования теплопроводности бензола и толуола в зависимости от температуры и давления показывают, что

Таблица 4

Теплопроводность некоторых жидкостей при 30° С

Вещество	Давление в кг/см	Коэффициент теплопроводности в относительных единицах	
		по формуле (15)	по опыту Бриджмена
1	2	3	4
Ацетон	1,000	1,000	1,000
$P_{io} = 4250,3$	1000	1,180	1,184
$\psi = 0,8$	2000	1,342	1,315
$\omega = -33 \cdot 10^{-6}$	4000	1,484	1,511
	6000	1,691	1,659
	9000	1,932	1,864
	12000	2,018	2,137*
Бромистый этил	1,000	1,000	1,000
$P_{io} = 3502,1$	1000	1,130	1,193
$\psi = 0,47$	2000	1,251	1,372
$\omega = -15 \cdot 10^{-6}$	4000	1,468	1,517
	6000	1,650	1,657
	9000	1,860	1,815
	12000	1,929	1,923
Иодистый этил	1,000	1,000	1,000
$P_i = 4060,5$	1000	1,120	1,125
$\psi = 0,5$	2000	1,222	1,232
$\omega = -22 \cdot 10^{-6}$	4000	1,405	1,394
	6000	1,543	1,509
	9000	1,662	1,628
	12000	1,768	1,724
Этиловый эфир	1,000	1,001	1,000
$P_i = 2530,5$	1000	1,244	1,305
$\psi = 0,65$	2000	1,465	1,509
$\omega = -30 \cdot 10^{-6}$	4000	1,827	1,800
	6000	2,113	2,009
	9000	2,350	2,251
	12000	2,374	2,451
Пентан (нор.)	1,000	1,000	1,000
$P_i = 2367$	1000	1,222	1,281
$\psi = 0,55$	2000	1,430	1,483
$\omega = -24 \cdot 10^{-6}$	4000	1,765	1,777
	6000	2,026	1,937
	9000	2,269	2,245
	12000	2,327	2,480
Толуол	1,000	1,000	1,000
$P_i = 3478,9$	1000	1,140	1,159
$\psi = 0,50$	2000	1,262	1,286
$\omega = -22 \cdot 10^{-6}$	4000	1,473	1,470
	6000	1,602	1,604
	9000	1,778	1,768
	12000	1,814	2,394*

* Затвердевший.

кривые теплопроводности жидкого и парообразного вещества в критической области замыкаются и получается кривая, напоминающая кривые вязкости и плотности веществ в критической области.

Таким образом формула Предводителева [1] и основанные на ней формулы (8), (15) как качественно, так и количественно правильно отражают зависимость коэффициента теплопроводности жидкостей от главных параметров, характеризующих жидкое состояние.

Аверб. педагогический институт
им. В. И. Ленина
Баку

Поступила
5.II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. H. F. Weber, Repert. der Physik, 22, 116, 1886.
2. П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, 1935.
3. Kardos, Forschung a. d. Geb. d. Ingen., 5, 14, 1934.
4. Е. Боровик, ЖЭТФ, 18, 1, 1948.
5. А. С. Предводителев, ЖЭТФ, 4, 68, 1934.
6. А. С. Предводителев, Журн. физ. хим., 22, 3, 1948.
7. А. И. Бачинский, Исследование о внутреннем трении жидкостей, Москва, 1913.
8. D. B. McLeod, Trans. Faraday Soc., 19, 6, 1923.
9. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. 5, 148, 1947.
10. Landolt-Börnstein, Physik-chem. Tabellen, 1923—1935.
11. А. К. Абас-Заде, Известия АН Аверб. ССР, № 10, 1948.

ПОЛИТЕРМА ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $ZnCl_2$ — $PbCl_2$ — KCl

Я. А. Угай и В. А. Шатилло

В настоящее время изучено большое количество бинарных солевых систем. Гораздо меньше исследованы диаграммы тройных систем, состоящих из трех солей с общим ионом. Тройные системы, где одним из компонентов является хлористый цинк, почти совсем не изучены. Между тем хлористый цинк, а также хлористый свинец в расплавах обладают значительной способностью к комплексообразованию с хлоридами щелочных металлов.

Хлорид цинка с хлористым калием образует три соединения, а хлористый свинец с хлоридом калия — два соединения. Отсюда можно предположить, что хлорид цинка проявляет к хлористому калию большее химическое сродство, ибо он образует большее число комплексов.

Однако не всегда наблюдается такая правильная зависимость между комплексообразовательной способностью и степенью проявления химического сродства. Так, например, в тройной системе $PbCl_2$— $CdCl_2$— TlCl, изученной Бергманом и Тапчаняном [1], $CdCl_2$ вытесняет хлорид таллия из его соединений с $PbCl_2$ (их всего три) с образованием единственного соединения $CdCl_2 \cdot TlCl$.

Аналогичное явление имеется в тройной системе Pb, Ca, K ‖ Cl, которая была исследована одним из нас [2]. Здесь происходит отнятие хлорида калия от его соединений с $PbCl_2$ ($2PbCl_2 \cdot KCl$ и $PbCl_2 \cdot 2KCl$) хлористым кальцием и образование соединения $CaCl_2 \cdot KCl$, хотя $CaCl_2$ с KCl образует лишь одно соединение.

Эти два примера говорят о значительно большем проявлении химического сродства в случае образования как раз меньшего числа комплексов.

В тройной системе $PbCl_2$— $CdCl_2$— KCl [3] хлориды кадмия и свинца образуют с хлористым калием каждый по два соединения. Как показала Тарасова, трапецоидальная часть тройной системы Pb, Cd, K ‖ Cl, выраженная уравнением

$$CdCl_2 + 2PbCl_2 \cdot KCl \rightleftarrows CdCl_2 \cdot KCl + 2PbCl_2,$$

представляет собой взаимно обратимую систему. Следовательно, хлориды кадмия и свинца характеризуются качественно одинаковой комплексообразовательной способностью к хлористому калию как по числу образуемых комплексов, так и по проявляемому при этом химическому сродству.

Интересно выяснить взаимоотношение между комплексообразовательной способностью и проявлением химического сродства для хлоридов цинка и свинца по отношению к хлористому калию в выбранной нами системе, где одновременно участвуют пять комплексных соединений типа двойных солей.

Не менее интересен вопрос о поведении двойных твердых растворов $Zn(Pb)Cl_2$ внутри концентрационного треугольника. В одних случаях двойные твердые растворы в тройных сплавах в присутствии определенного количества третьего вещества распадаются; в других случаях такого распада не происходит. При этом немалое значение имеет температура плавления третьего компонента. Палкин [4] считает, что твердые растворы тройных систем с двумя полями кристаллизации не распадаются, если

третий компонент имеет более высокую температуру плавления, чем температура точки минимума твердых растворов; в противном случае непрерывные твердые растворы неустойчивы и распадаются.

Экспериментальная часть

Исследование тройной системы $PbCl_2$ — $ZnCl_2$ — KCl проводилось визуальным методом термического анализа. Для этого нами была смонтирована небольшая вертикальная электрическая печь сопротивления с двумя сквозными окошками для бокового освещения. Рабочим пространством печи служила тугоплавкая стеклянная пробирка (диаметр 3,5 см), которая одновременно являлась наружной муфтой для вносимой в печь пробирки с составом. Расплав освещался лампочкой, которая помещалась в фокусе вогнутого зеркального отражателя фары, находящейся сзади печи. Измерение температуры исследуемого состава производилось термопарой «нихром — константан» и милливольтметра на 17 mV, включенного в цепь через сопротивление. При определениях температуры расплав энергично размешивался платиновой мешалкой. Каждая точка, найденная визуальным путем, проверялась несколько раз.

Ввиду большой гигроскопичности $ZnCl_2$ обезвоживание препарата, не содержащего других примесей, кроме воды, производилось длительным пропусканием сухого хлористого водорода в его расплав.

Температура плавления очищенного и обезвоженного хлористого цинка без внесения затравки была равна 310°. В литературе приводятся разнообразные данные относительно температуры плавления $ZnCl_2$, начиная от 250° и кончая 318°. Это объясняется наличием значительного количества воды в расплавленной соли и большой способностью $ZnCl_2$ к переохлаждению.

Навеска хлористого цинка бралась только по разности. Хлориды свинца и калия применялись дважды перекристаллизованные и прокаленные для удаления следов влаги. Их температуры плавления 500° для $PbCl_2$ и 775° для KCl.

Боковые бинарные системы

1. Систему $PbCl_2$ — KCl впервые изучили Лоренц и Рукстюл [5] в 1906 г. По их данным в системе образуется одно конгруэнтно ($2\,PbCl_2 \cdot KCl$) и два инконгруэнтно плавящихся соединения ($PbCl_2 \cdot 2KCl$ и $PbCl_2 \cdot 4KCl$). Несколько позже (1914 г.) Трейс [6] установил образование только двух соединений: $2PbCl_2 \cdot KCl$ и $PbCl_2 \cdot 2KCl$. Эта система была проверена одним из нас [2]. Тщательно поставленные эксперименты не обнаружили второй переходной точки на кривой ликвидуса. Таким образом, в данной системе образуется одно конгруэнтное (т. пл. 440°) и другое инконгруэнтное соединение (переходная точка 490°). Эвтектики отвечают 23%*

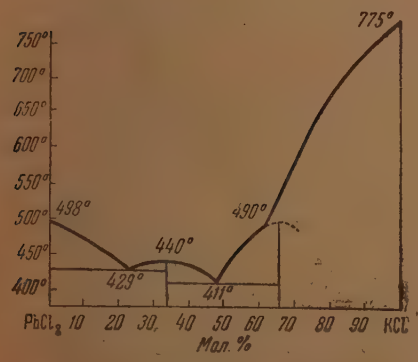


Рис. 1. Бинарная система $PbCl_2$ — KCl

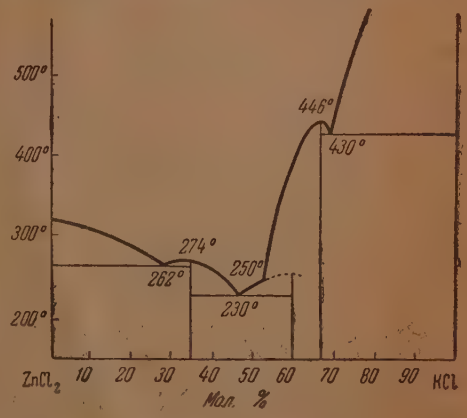


Рис. 2. Бинарная система $ZnCl_2$ — KCl

* Проценты (как здесь, так и в дальнейшем) молекулярные.

KCl (429°) и 48,5% KCl (411°). Диаграмма состояния системы приводится на рис. 1.

2. Система $ZnCl_2$ — KCl исследована Никоновой, Павленко и Бергманом [7]. Хлориды цинка и калия образуют три соединения: конгруэнтно плавящиеся $2ZnCl_2 \cdot KCl$ (т. пл. 274°), $ZnCl_2 \cdot 2KCl$ (т. пл. 446°) и инконгруэнтно плавящееся при 250° $2ZnCl_2 \cdot 3KCl$. Диаграмма системы показана на рис. 2.

3. Систему $PbCl_2$— $ZnCl_2$ впервые исследовал Герман [8] в 1911 г. По Герману, система является простой эвтектической, в которой эвтектика находится в непосредственной близости к чистому $ZnCl_2$— между 99 и 100% $ZnCl_2$.

Уразов и Соколова [9] проверили эту систему в связи с изучением реакции замещения в тройной системе Pb—Zn—Cl. По их данным, кривая ликвидуса имеет температурный минимум, а не эвтектику.

Нами также изучен ликвидус диаграммы этой системы, который в основном совпадает с кривой Уразова и Соколовой, полученной ими при работе визуальным методом. На рис. 3 изображена кривая ликвидуса системы Pb, Zn ‖ Cl. Кривую солидуса этой системы можно считать еще не вполне установленной, и мы ее не приводим. Температурный минимум на кривой ликвидуса, по нашим данным, отвечает 308° и 20%-ному содержанию $PbCl_2$.

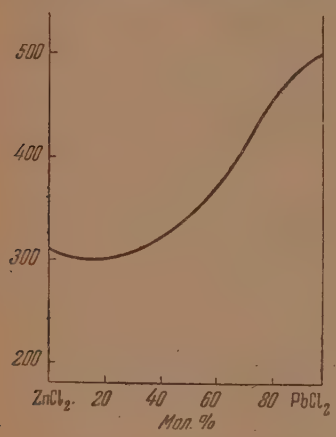


Рис. 3. Ликвидус двойной системы $PbCl_2$ — $ZnCl_2$

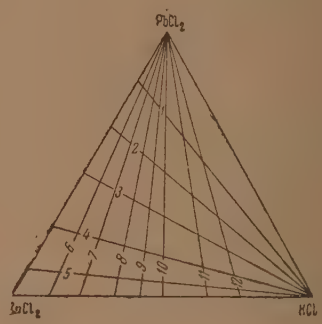


Рис. 4. Расположение разрезов внутри треугольника состава

Тройная система

При изучении поверхности ликвидуса системы Zn, Pb, K ‖ Cl выполнено 12 тройных разрезов. Пять разрезов берут начало на бинарной стороне $PbCl_2$— $ZnCl_2$ и кончаются в вершине с чистым KCl. Начальные точки остальных семи разрезов лежат на боковой стороне $ZnCl_2$— KCl. Расположение разрезов внутри треугольника составов изображено на рис. 4.

Разрез 1 (85% $PbCl_2$ + 15% $ZnCl_2$) KCl состоит из четырех ветвей кристаллизации: $PbCl_2$, $2PbCl_2 \cdot KCl$, $PbCl_2 \cdot 2KCl$ и KCl. Кривая разреза показана на рис. 5. Результаты исследования этого и последующих разрезов приводятся в табл. 1. В ней °C обозначает температуру выделения первых кристаллов, а S — точки пересечения ветвей, полученные графически.

Разрез 2 (70% $PbCl_2$ + 30% $ZnCl_2$) — KCl также состоит из четырех ветвей, которые принадлежат тем же фазам, что и в предыдущем разрезе. Кривая разреза показана на рис. 6.

Таблица 1

№ опыта	°C	Состав в % $ZnCl_2$	$PbCl_2$	KCl	Твердая фаза
		Разрез 1			
1	468	15	85	0	$PbCl_2$
2	463	13,5	76,5	10	
3	440	12	68	20	
4	414	10,7	60,3	29	
	410	10,5	59,5	30	S, $PbCl_2 + 2PbCl_2 \cdot KCl$
5	416	10,2	57,8	32	$2PbCl_2 \cdot KCl$
6	424	9,8	55,2	35	
7	425	9	51	40	
8	415	8,3	46,7	45	
9	399	7,5	42,5	50	
	394	7,4	41,6	51	S, $2PbCl_2 \cdot KCl + PbCl_2 \cdot 2KCl$
10	414	7,1	39,9	53	$PbCl_2 \cdot 2KCl$
11	440	6,6	37,4	56	
	460	6	34	60	S, $PbCl_2 \cdot 2KCl + KCl$
12	476	5,9	33,1	61	KCl
13	494	5,6	31,4	63	
		Разрез 2			
1	405	30	70	0	$PbCl_2$
2	419	27	63	10	
3	419	24	56	20	
4	402	21	49	30	
5	388	19,5	45,5	35	
	387	19	44,5	36,5	S, $PbCl_2 + 2PbCl_2 \cdot KCl$
6	400	18	42	40	$2PbCl_2 \cdot KCl$
7	402	16,5	38,5	45	
8	391	15	35	50	
9	382	14,4	32,6	53	
	376	13,7	31,8	54,5	S, $2PbCl_2 \cdot KCl + PbCl_2 \cdot 2KCl$
10	395	13,2	30,8	56	$PbCl_2 \cdot 2KCl$
11	420	12,3	28,7	59	
	423	12	28	60	S, $PbCl_2 \cdot 2KCl + KCl$
12	445	11,7	27,3	61	KCl
13	483	10,8	25,2	64	
		Разрез 3			
1	340	50	50	0	$PbCl_2$
2	356	45	45	10	
3	368	40	40	20	
4	373	35	35	30	
5	362	30	30	40	
	360	29,5	29,5	41	S, $PbCl_2 + 2PbCl_2 \cdot KCl$
6	369	27,5	27,5	45	$2PbCl_2 \cdot KCl$
7	375	25	25	50	
8	369	22,6	22,5	55	
	365	21,5	21,5	57	S, $2PbCl_2 \cdot KCl + KCl$
9	391	20	20	60	KCl
10	430	18,5	18,5	63	
		Разрез 4			
1	305	75	25	0	$PbCl_2$
2	281	67,5	22,5	10	
3	274	60	20	20	
4	292	52,5	17,5	30	
5	302	45	15	40	
6	300	41,3	13,7	45	
	298	39,4	13,1	45,5	S, $PbCl_2 + 2PbCl_2 \cdot KCl$

Таблица 1 (продолжение)

№ опыта	°C	Состав в %			Твердая фаза
		$ZnCl_2$	$PbCl_2$	KCl	
7	304	39	13	48	$2PbCl_2 \cdot KCl$
8	315	37,5	12,5	50	
	317	37,1	12,4	50,5	S, $2PbCl_2 \cdot KCl + ZnCl_2 \cdot 2KCl$
9	338	36	12	52	$ZnCl_2 \cdot 2KCl$
10	364	34,5	11,5	54	

Разрез 5

1	304	92	8	0	$ZnCl_2$
2	290	82,8	7,2	10	
3	269	73,6	6,4	20	
4	253	69	6	25	
	248	67,8	5,7	26,5	S, $ZnCl_2 + 2ZnCl_2 \cdot KCl$
5	255	64,4	5,6	30	$2ZnCl_2 \cdot KCl$
6	252	59,8	5,2	35	
7	235	55,2	4,8	40	
8	223	53,4	4,6	42	
	216	52,6	4,5	42,8	S, $2ZnCl_2 \cdot KCl + 2ZnCl_2 \cdot 3KCl$
9	219	51,5	4,5	44	$2ZnCl_2 \cdot 3KCl$
10	227	47,8	4,2	48	
	230	46,5	4	49,5	S, $2ZnCl_2 \cdot 3KCl + ZnCl_2 \cdot 2KCl$
11	250	46	4	50	$ZnCl_2 \cdot 2KCl$
12	350	41,4	3,6	55	
13	417	36,8	3,2	60	
14	430	33,1	2,9	64	
	420	32,2	2,8	65	S, $ZnCl_2 \cdot 2KCl + KCl$
15	428	31,3	2,7	66	KCl
16	470	27,6	2,4	70	

Разрез 6

1	300	90	0	10	$Zn(Pb)Cl_2$
2	294	85,5	5	9,5	
3	288	81	10	9	
4	283	76,5	15	8,5	
5	280	72	20	80	
6	290	67,5	25	7,5	
7	304	63	30	7	
8	331	54	40	6	
9	357	45	50	5	

Разрез 7

1	289	80	0	20	$ZnCl_2$
2	278	76	5	19	
3	266	72	10	18	
4	256	68	15	17	
	255	67,2	16	16,8	S, $ZnCl_2 + PbCl_2$
5	270	64	20	16	$PbCl_2$
6	292	60	25	15	
7	312	56	30	14	
8	331	52	35	13	
9	348	48	40	12	
10	363	44	45	11	
11	376	30	50	10	

Таблица 1 (продолжение)

№ опыта	°C	Состав в %			Твердая фаза
		$ZnCl_2$	$PbCl_2$	KCl	
		Разрез 8			
1	273	65	0	35	$2ZnCl_2 \cdot KCl$
2	256	61,8	5	33,2	
3	238	58,5	10	31,5	
	235	57,9	11	31,1	S, $2ZnCl_2 \cdot KCl + PbCl_2$
4	272	55,3	15	29,7	$PbCl_2$
5	300	52	20	28	
6	324	48,8	25	26,2	
7	343	45,5	30	24,5	
8	372	39	40	21	
		Разрез 9			
1	253	58	0	42	$2ZnCl_2 \cdot KCl$
2	242	56,3	3	40,7	
3	227	54,5	6	39,5	
	220	53,7	7,5	38,8	S, $2ZnCl_2 \cdot KCl + PbCl_2$
4	260	52,2	10	37,8	$PbCl_2$
5	291	49,3	15	35,7	
6	317	46,4	20	33,6	
7	337	43,5	25	31,5	
8	355	40,6	30	29,4	
		Разрез 10			
1	240	50	0	50	$2ZnCl_2 \cdot 3KCl$
2	228	48,5	3	48,5	
	220	47,2	5,5	47,3	S, $2ZnCl_2 \cdot 3KCl + PbCl_2$
3	244	47	6	47	$PbCl_2$
4	279	45	10	45	
5	326	40	20	40	
6	360	35	30	35	
7	373	32,5	35	32,5	
		Разрез 11			
1	446	37	0	63	$ZnCl_2 \cdot 2KCl$
2	416	35,2	5	59,8	
3	379	33,3	10	56,7	
4	343	31,5	15	53,5	
	330	30,7	17	52,3	S, $ZnCl_2 \cdot 2KCl + 2PbCl_2 \cdot KCl$
5	350	29,6	20	50,4	$2PbCl_2 \cdot KCl$
6	366	27,8	25	47,2	
7	375	25,9	30	44,1	
8	380	24,1	35	40,9	
		Разрез 12			
1	460	22,5	10	67,5	KCl
2	426	21,3	15	63,7	
3	387	20	20	60	
	367	19,5	22	58,5	S, $KCl + 2PbCl_2 \cdot KCl$
4	373	18,8	25	56,2	$2PbCl_2 \cdot KCl$
5	393	16,3	35	48,7	
6	407	13,8	45	41,2	
7	411	11,3	55	33,7	

Разрез 3 (50% $PbCl_2$ + 50% $ZnCl_2$) — KCl состоит из трех ветвей кристаллизации. Здесь отсутствует равновесная область кристаллизации инкогруэнтного соединения $PbCl_2 \cdot 2KCl$. Кривая разреза показана на рис. 5.

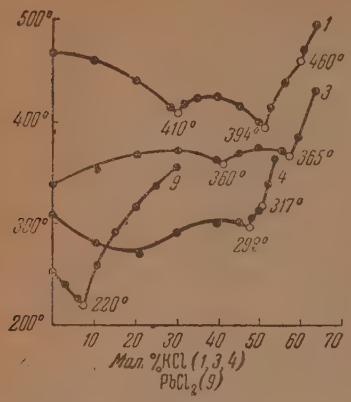


Рис. 5. Кривые разрезов *1, 3, 4, 9*

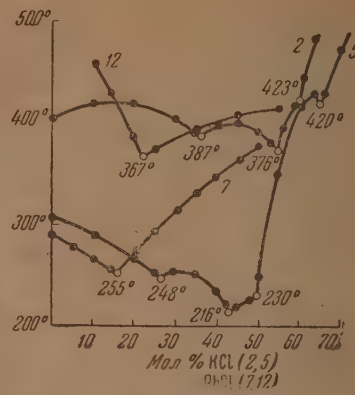


Рис. 6. Кривые разрезов *2, 5, 7, 12*

Разрез 4 (25% $PbCl_2$ + 75% $ZnCl_2$) — KCl состоит из трех ветвей кристаллизации. На кривой разреза (рис. 5) лишь небольшая средняя ветвь принадлежит соединению $2PbCl_2 \cdot KCl$.

Разрез 5 (8% $PbCl_2$ + 92% $ZnCl_2$) — KCl по своему характеру аналогичен диаграмме боковой системы $ZnCl_2$ — KCl. Кривая разреза представлена на рис. 6.

Разрез 6 (90% $ZnCl_2$ + 10% KCl) — $PbCl_2$ представлен кривой без переходной точки (рис. 7), по которой кристаллизуются твердые растворы $Zn(Pb)Cl_2$.

Разрез 7 (80% $ZnCl_2$ + 20% KCl) — $PbCl_2$ уже представлен кривой с одной переходной точкой. Диаграмма разреза изображена на рис. 6.

Разрез 8 (65% $ZnCl_2$ + 35% KCl) — $PbCl_2$ (рис. 7) и разрез 9 (58% $ZnCl_2$ + 42% KCl) — $PbCl_2$ (рис. 5); каждый состоит из двух ветвей кристаллизации, которые являются равновесными областями для $2ZnCl_2 \cdot KCl$ и $PbCl_2$.

Разрез 10 (50% $ZnCl_2$ + 50% KCl) — $PbCl_2$ (рис. 7), разрез 11 (63% KCl + 37% $ZnCl_2$) $PbCl_2$ (рис. 7) и разрез 12 (75% KCl + 25% $ZnCl_2$) — $PbCl_2$ (рис. 6); каждый имеет по одной переходной точке. В левой ветви кривых этих разрезов соответственно кристаллизуются фазы:

$$2ZnCl_2 \cdot 3KCl, \quad ZnCl_2 \cdot 2KCl \text{ и } KCl.$$

На основе диаграмм боковых бинарных систем и выполненных разрезов тройной системы построена плоская диаграмма системы Pb, Zn, K ‖ Cl, которая изображена на рис. 8.

Поверхность ликвидуса диаграммы состоит из восьми отдельных полей кристаллизации. Поля хлоридов свинца и цинка при приближении к стороне $ZnCl_2$ — $PbCl_2$ переходят в единое поле кристаллизации твердых растворов $Zn(Pb)Cl_2$.

Таким образом, двойные твердые растворы $Zn(Pb)Cl_2$ претерпевают распад внутри концентрационного треугольника. Применяя положения Палкина [4] для сложных тройных систем, необходимо учитывать температуру плавления не третьего компонента вообще (в нашем случае KCl), а той фазы, которая граничит с полями кристаллизации обоих продуктов распада твердых растворов. В системе Zn, Pb, K ‖ Cl такой фазой будет соединение

$2\,ZnCl_2 \cdot KCl$ с температурой плавления 273°, т. е. на 35° ниже температуры минимума на боковой стороне $ZnCl_2$— $PbCl_2$ (308°).

Восемь областей равновесия сходятся в шести нонвариантных точках, из которых три точки являются тройными эвтектическими, а остальные три — тройными переходными.

Наименьшей площадью представлена область кристаллизации инконгруэнтного соединения $2\,ZnCl_2 \cdot 3KCl$. Обращает на себя внимание значительное по величине поле кристаллизации хлорида свинца, которое занимает почти половину площади концентрационного треугольника. Кроме

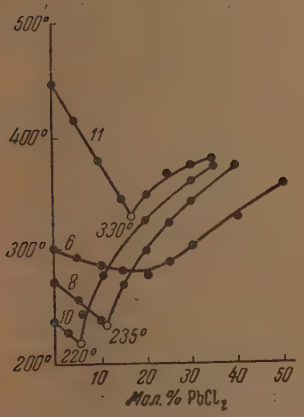


Рис. 7. Кривые разрезов *6*, *8*, *10*, *11*

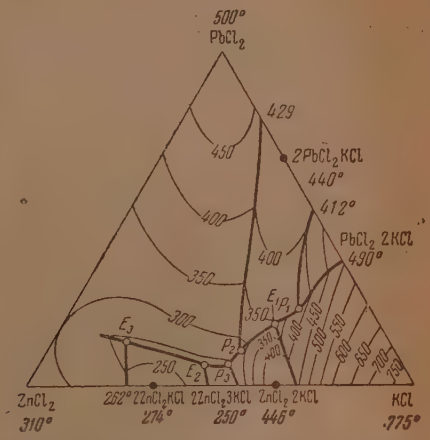


Рис. 8. Проекция ликвидуса тройной системы Zn, Pb, K ‖ Cl на концентрационный треугольник

того, это поле повышает температуру и проходит через максимум при движении фигуративных точек от стороны $ZnCl_2$— $PbCl_2$ внутрь треугольника. Об этом говорит характер ветвей кривых разрезов 2, 3 (рис. 6,5), которые принадлежат хлориду свинца.

Триангуляция системы $ZnCl_2$— $PbCl_2$ — KCl приводит к трем элементарным треугольникам. Фазовые поля с секущими линиями и вторичными треугольниками изображены на рис. 9. Секущими линиями служат квазибинарные системы $2\,ZnCl_2 \cdot KCl$— $PbCl_2$ и $ZnCl_2 \cdot 2\,KCl$ — $PbCl_2$.

Элементарный треугольник $ZnCl_2$— $PbCl_2$— $2\,ZnCl_2 \cdot KCl$ имеет одну тройную эвтектику и основные его геометрические элементы образуют одну трехлучевую эвтектическую фазовую звезду. Во вторичном фазовом треугольнике $2\,ZnCl_2 \cdot KCl$ — $PbCl_2$— $ZnCl_2 \cdot 2KCl$ имеем одну тройную эвтектическую и две переходные точки. В последнем треугольнике $ZnCl_2 \cdot 2KCl$ — KCl — $PbCl_2$ имеются по эвтектике и перитектике.

В табл. 2 сведены числовые данные тройных инвариантных точек. При пересечении секущими линиями срединных пограничных кривых получаем седловинные точки ван-Рейна. Первая точка с температурой 236° имеет состав: 11% $PbCl_2$, 31% KCl и 58% $ZnCl_2$. Вторая точка наблюдается при 332° (52% KCl, 17% $PbCl_2$ и 31% $ZnCl_2$).

Для проверки и уточнения экспериментальных данных разрезов пространственная линия, соединяющая все тройные нонвариантные точки, спроектирована на плоскость бинарной системы $ZnCl_2$ — KCl (рис. 10).

Исследование показывает, что в тройной системе $ZnCl_2$— $PbCl_2$— KCl образование тройных соединений не происходит. Зато двойных соедине-

Таблица 2

Точка на рис. 8 и 10	Температура °C	Характер точки	Состав в %			Равновесные фазы
			$ZnCl_2$	$PbCl_2$	KCl	
P_1	368	переходн.	20	22	58	$2PbCl_2 \cdot KCl + PbCl_2 \cdot 2KCl + KCl$
E_1	326	эвтектич.	30	18	52	$2PbCl_2 \cdot KCl + ZnCl_2 \cdot 2KCl + KCl$
P_2	275	переходн.	43	8	49	$PbCl_2 + 2PbCl_2 \cdot KCl + ZnCl_2 \cdot 2KCl$
E_3	229	эвтектич.	63	14	23	$ZnCl_2 + PbCl_2 + 2ZnCl_2 \cdot KCl$
P_3	220	переходн.	47	6	47	$PbCl_2 + 2ZnCl_2 \cdot 3KCl + ZnCl_2 \cdot 2KCl$
E_2	210	эвтектич.	52	6	42	$2ZnCl_2 \cdot KCl + 2ZnCl_2 \cdot 3KCl + PbCl_2$

ний в системе пять: $2PbCl_2 \cdot KCl$, $PbCl_2 \cdot 2KCl$, $2ZnCl_2 \cdot KCl$, $2ZnCl_2 \cdot 3KCl$, $ZnCl_2 \cdot 2KCl$. Для выяснения химизма, который имеет место в системе, обратимся к рис. 8. На рис. 8 секущая $2ZnCl_2 \cdot KCl$ — $2PbCl_2 \cdot KCl$

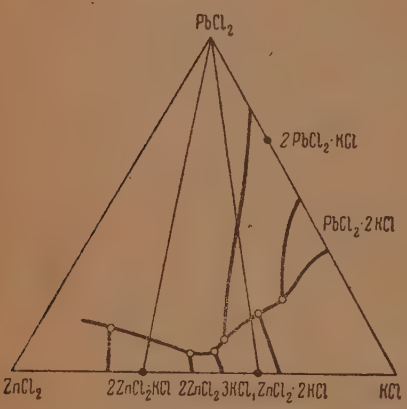


Рис. 9. Поля кристаллизации с фазовыми треугольниками

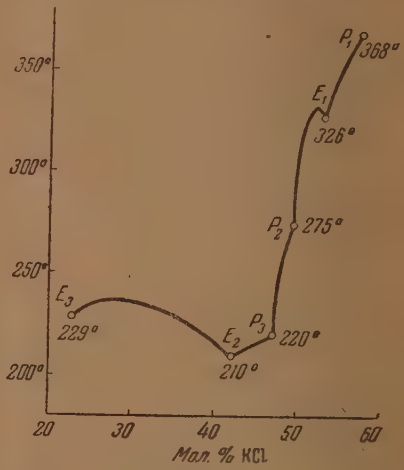


Рис. 10. Проекция линии, соединяющей тройные нонвариантные точки на плоскость бинарной системы Zn, K ‖ Cl

отсекает от основного треугольника четырехугольник $ZnCl_2$— $2ZnCl_2 \cdot KCl$—$2PbCl_2 \cdot KCl$ — $PbCl_2$, который является геометрическим выражением реакции взаимного обмена:

$$2PbCl_2 \cdot KCl + 2ZnCl_2 \rightleftarrows 2ZnCl_2 \cdot KCl + 2PbCl_2.$$

В данном четырехугольнике метастабильной диагональю служит секущая $2PbCl_2 \cdot KCl$—$ZnCl_2$, которая пересекает поле одного из продуктов обмена. Другая диагональ $2ZnCl_2 \cdot KCl$— $PbCl_2$ является стабильной и состоит из двух ветвей кристаллизации устойчивых продуктов обмена. Это значит, что равновесная система, выраженная вышеприведенным уравнением, взаимно необратима и сдвинута в сторону веществ стабильной пары, т. е. в сторону образования $2ZnCl_2 \cdot KCl$ и $PbCl_2$.

Рассмотрим другой четырехугольник $2PbCl_2 \cdot KCl$ — $ZnCl_2 \cdot 2KCl$ — $ZnCl_2$ — $PbCl_2$ (рис. 8), который выражает обменную реакцию:

$$2[2PbCl_2 \cdot KCl] + ZnCl_2 \rightleftarrows ZnCl_2 \cdot 2KCl + 4PbCl_2.$$

Эта реакция формально взаимно необратима (обе диагонали пересекают поля продуктов обмена), но равновесие все же сдвинуто в сторону образования $ZnCl_2 \cdot 2KCl$ и $PbCl_2$, так как диагональ $ZnCl_2 \cdot 2KCl$ — $PbCl_2$ по своему характеру более стабильна (в меньшей степени пересекает поле продукта обмена).

Участие двойного соединения $ZnCl_2 \cdot 2KCl$ в обменных процессах находит подтверждение в том, что поле $PbCl_2$ выходит даже за сторону $2PbCl_2 \cdot KCl$ — $2ZnCl_2 \cdot KCl$ в четырехугольнике $2ZnCl_2 \cdot KCl$ — $2PbCl_2 \cdot KCl$ — $ZnCl_2$ — $PbCl_2$*.

Таким образом, анализ обоих «четырехугольников реакций» приводит к тому, что химическое взаимодействие в системе $ZnCl_2$ — $PbCl_2$ — KCl направлено на вытеснение хлористого свинца из его соединения с хлоридом калия хлористым цинком с образованием соединений между $ZnCl_2$ и KCl. Следовательно, можно говорить о проявлении большего химического сродства хлористым цинком к KCl по сравнению с тем, что проявляется $PbCl_2$ к тому же хлориду калия. Здесь мы как раз имеем случай, когда образование большего числа комплексов между соединениями ($ZnCl_2$ и KCl) обусловлено и проявлением большего химического сродства.

С целью выявления характера взаимодействия выше поверхности ликвидуса нами изучаются электропроводность и вязкость тройной системы Pb, Zn, K ‖ Cl.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. А. П. Палкину за советы и указания при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Визуальным методом термического анализа исследована поверхность ликвидуса тройной системы Zn, Pb, K ‖ Cl. Разграничены поля кристаллизации двойных соединений и компонентов системы.

2. Установлен распад твердых растворов $Zn(Pb)Cl_2$ в присутствии третьего вещества $2ZnCl_2 \cdot KCl$, температура плавления которого ниже температуры минимальной точки на непрерывной кривой твердых растворов.

3. Восемь областей кристаллизации сходятся в трех тройных эвтектических и трех перитектических точках. Температуры нонвариантных точек лежат в интервале 210—368°. Низкоплавкие смеси могут быть рекомендованы как составы для ванн по термической обработке металлов и сплавов.

4. Произведена триангуляция системы Zn, Pb, K ‖ Cl. Установлено, что основным полюсом секущих линий является вершина основного треугольника с $PbCl_2$. Найдены и охарактеризованы две седловинные точки ван-Рейна.

5. В трапецоидальной части треугольника найден топологический тип древа вытеснения в диаграмме конденсированного состояния тройной системы, где протекает взаимно необратимая реакция:

$$2PbCl_2 \cdot KCl + 2ZnCl_2 \rightleftarrows 2ZnCl_2 \cdot KCl + 2PbCl_2.$$

6. Диаграмма тройной системы Zn, Pb, K ‖ Cl являет собой пример, когда образование большего числа комплексов между соединениями обусловлено проявлением большего химического сродства между ними.

Кафедра общей и неорганической химии
Воронежского гос. университета
Воронеж

Поступила
27. VIII. 1948

* Разумеется, такая картина возможна лишь в «четырехугольнике реакций», который генетически связан с собственно тройной системой.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Бергман и Т. М. Танчанян, Изв. СФХА, **14**, 339, 1941.
2. Я. А. Угай, диссертация, ВГУ, 1947.
3. Н. М. Тарасова, Журнал физ. хим., **21**, 487, 1947.
4. В. А. Палкин, Журн. общ. хим., **18**, 22, 1948.
5. R. Lorenz u. W. Rückstuhl, Z. anorg. Chem., **51**, 71, 1906.
6. K. Treis, Neues Jahrbuch f. Mineral. Geol. u. Paläontol., **52**, 766, 1914.
7. И. Н. Никонова, С. П. Павленко, А. Г. Бергман, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 3, 391. 1941.
8. G. Herrmann, Z. anorg. u. allg. Chem., **7**, 281, 1911.
9. Г. Г. Уразов и М. А. Соколова, Журн. общ. хим., **14**, 40, 1944.

АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА В АУСТЕНИТЕ

М. И. Темкин и Л. А. Шварцман

Твердый раствор углерода в γ-железе — аустенит при имеющих значение для практики концентрациях углерода обнаруживает заметные отклонения от законов идеальных разбавленных растворов: активность углерода не пропорциональна его концентрации. Это видно из рассмотрения данных по равновесиям

$$C_{(\text{раств. в } \gamma\text{-Fe})} + 2H_2 = CH_4, \qquad (I)$$

$$C_{(\text{раств. в } \gamma\text{-Fe})} + CO_2 = 2CO. \qquad (II)$$

В табл. 1 и 2 приведены значения констант равновесия (I)

$$K_I = \frac{P_{CH_4}}{P^2_{H_2} N_2}. \qquad (1)$$

В табл. 3, 4, и 5 приведены значения констант равновесия (II):

$$K_{II} = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2} N_2}. \qquad (2)$$

P_{CH_4}, P_{H_2} и т. д. обозначают парциальные давления соответствующих газов в атмосферах, N_2 — атомная доля C в твердом растворе. Для вычислений использованы опытные данные Смита [1].

Из таблиц видно, что величины K_I и K_{II} не постоянны, а растут с повышением содержания углерода.

Объяснение этого явления может быть получено, если мы учтем, что аустенит является твердым раствором по типу внедрения. Атомы железа образуют кубическую гранецентрированную решетку, атомы углерода располагаются в центрах элементарных кубов. Легко видеть, что в решетке, содержащей ν_1 атомов железа, имеется $\frac{1}{4}\nu_1$ мест, которые могут занимать атомы углерода. Обозначим число атомов углерода через ν_2. В дальнейшем будем всюду величины, относящиеся к железу, обозначать индексом 1, а относящиеся к углероду — индексом 2. Атомы углерода могут быть расположены в $\frac{1}{4}\nu_1$ местах следующим числом способов:

$$W = \frac{\left(\frac{1}{4}\nu_1\right)!}{\nu_2!\left(\frac{1}{4}\nu_1 - \nu_2\right)!} \qquad (3)$$

Эти расположения мы будем предполагать энергетически равноценными. Предположим далее, что если бы расположение атомов в растворе, состоящем из ν_1 атомов железа и ν_2 атомов углерода, было однозначно зафиксировано, то энтропия раствора S выражалась бы следующим образом:

$$S = \nu_1 s_1 + \nu_2 s_2,$$

Таблица 1

800°C

Вес. % C	K_I	K_I^*
0,356	0,95	0,86
0,454	1,00	0,89
0,484	1,03	0,93
0,516	1,02	0,90
0,567	1,02	0,90
0,654	1,05	0,90
0,733	1,13	0,89
0,790	1,11	0,91
0,803	1,12	0,92
0,852	1,14	0,91
0,872	1,12	0,91
0,877	1,14	0,92

Средн. $K_I^* = 0{,}90$.

Таблица 2

1000°C

Вес. % C	K_I	K_I^*
0,326	0,102	0,095
0,338	0,102	0,094
0,534	0,104	0,094
0,631	0,106	0,091
0,729	0,100	0,083
0,880	0,115	0,092
0,974	0,116	0,091
1,015	0,120	0,093
1,160	0,124	0,092
1,258	0,129	0,092
1,274	0,130	0,093
1,440	0,142	0,097
1,476	0,140	0,094

Средн. $K_I^* = 0{,}092$.

Таблица 3

800° C

Вес. % C	$K_{II} \cdot 10^{-3}$	$K_{II}^* \cdot 10^{-3}$	Вес. % C	$K_{II} \cdot 10^{-3}$	$K_{II}^* \cdot 10^{-3}$
0,343	1,44	1,32	0,765	1,75	1,46
0,356	1,58	1,43	0,815	1,77	1,46
0,377	1,50	1,38	0,831	1,79	1,39
0,405	1,53	1,39	0,875	1,84	1,47
0,443	1,53	1,38	0,878	1,84	1,48
0,453	1,51	1,37	0,898	1,80	1,42
0,522	1,51	1,33	0,911	1,84	1,46
0,568	1,61	1,40	0,929	1,86	1,48
0,608	1,60	1,39	0,916	1,90	1,50
0,647	1,64	1,40			
0,726	1,68	1,40			

Средн. $K_{II}^* = 141$.

Таблица 4

1000° C

Вес. % C	$K_{II} \cdot 10^{-3}$	$K_{II}^* \cdot 10^{-3}$
0,036	1,20	1,20
0,0487	0,96	1,10
0,074	1,25	1,24
0,133	1,18	1,14
0,242	1,23	1,13
0,455	1,30	1,17
0,655	1,45	1,23
0,810	1,52	1,25
0,963	1,65	1,28
1,081	1,75	1,33
1,206	1,86	1,36
1,321	1,92	1,35
1,462	1,99	1,35
1,471	2,04	1,37

Средн. $K_{II}^* = 1250$.

Таблица 5

1200° C

Вес. % C	$K_{II} \cdot 10^{-3}$	$K_{II}^* \cdot 10^{-3}$
0,0148	5,35	5,35
0,0141	5,77	5,77
0,0217	5,76	5,76
0,0252	6,10	6,06
0,0273	5,70	5,66
0,0459	5,95	5,90
0,109	5,97	5,79
0,215	6,14	5,85
0,413	6,48	5,89
0,739	7,10	5,92
0,942	8,39	6,55

Средн. $K_{II}^* = 5860$.

где s_1 и s_2 — постоянные. Поскольку раствор указанного состава может быть осуществлен различными способами, причем число этих способов равно W, энтропия раствора будет содержать дополнительное слагаемое $k \ln W$, где k — постоянная Больцмана, т. е.

$$S = \nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + k \ln W. \tag{4}$$

Из уравнения (4) следуют уравнения для парциальных молярных энтропий компонентов

$$\overline{S}_1 = N_A \frac{\partial S}{\partial \nu_1} = S_1 + R \frac{\partial \ln W}{\partial \nu_1}, \tag{5}$$

$$\overline{S}_2 = N_A \frac{\partial S}{\partial \nu_2} = S_2 + R \frac{\partial \ln W}{\partial \nu_2}, \tag{6}$$

где N_A — число Авогадро, $S_1 = N_A s_1$, $S_2 = N_A s_2$ и $R = N_A k$ — газовая постоянная. Используя соотношение

$$\frac{d \ln x!}{dx} = \ln x \quad (\text{при } x \gg 1),$$

находим, что

$$\overline{S}_1 = S_1 + \frac{R}{4} \ln \frac{\nu_1}{\nu_1 - 4\nu_2}, \tag{7}$$

$$\overline{S}_2 = S_2 + R \ln \frac{\frac{1}{4}\nu_1 - \nu_2}{\nu_2}. \tag{8}$$

Вводя атомные доли компонентов $N_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}$, $N_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$, получаем

$$\overline{S}_1 = S_1 + \frac{R}{4} \ln \frac{N_1}{N_1 - 4N_2}, \tag{9}$$

$$\overline{S}_2 = S_2 + R \ln \frac{\frac{1}{4} N_1 - N_2}{N_2}. \tag{10}$$

Нетрудно видеть, что S_1 есть значение $\overline{S}_1$ при $N_1 = 1$ и $N_2 = 0$, т. е. S_1 — это молярная энтропия чистого железа; S_2 есть значение $\overline{S}_2$ при $N_2 = \frac{1}{8} N_1$, т. е. S_2 — это парциальная молярная энтропия углерода, растворенного в γ-железе при половинном заполнении мест, которые могут занимать атомы углерода.

Примем парциальные молярные теплосодержания компонентов $\overline{H}_1$ и $\overline{H}_2$ не зависящими от концентрации раствора.

Для нахождения активностей компонентов будем исходить из уравнений

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1, \tag{11}$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2, \tag{12}$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы компонентов, a_1 и a_2 — их активности, μ_1^0 и μ_2^0 — постоянные, зависящие от выбора стандартного состояния при определении активности. Мы определим активности так, чтобы в весьма разбавленном растворе углерода выполнялись равенства

$$a_1 = 1, \tag{13}$$

$$a_2 = N_2. \tag{14}$$

Мы имеем

$$\mu_1 = \overline{H}_1 - T\overline{S}_1 = \overline{H}_1 - TS_1 - \frac{1}{4} RT \ln \frac{N_1}{N_1 - 4N_2}, \tag{15}$$

$$\mu_2 = \overline{H}_2 - T\overline{S}_2 = \overline{H}_2 - TS_2 - RT \ln \frac{\frac{1}{4} N_1 - N_2}{N_2}. \tag{16}$$

Полагая в уравнении (15) $N_1 = 1$, $N_2 = 0$, находим, что

$$\mu_1^0 = \overline{H}_1 - TS_1. \tag{17}$$

Полагая в уравнении (16) $N_1 \cong 1$, $N_2 \ll 1$, получаем

$$\mu_2 = \overline{H}_2 - TS_2 - RT \ln \frac{1}{4} + RT \ln N_2. \tag{18}$$

Отсюда на основании уравнений (14) и (12) заключаем, что

$$\mu_2^0 = \overline{H}_2 - TS_2 - RT \ln \frac{1}{4}. \tag{19}$$

Из уравнений (11), (15) и (17) получаем

$$a_1 = \left(\frac{N_1 - 4N_2}{N_1}\right)^{\frac{1}{4}}, \tag{20}$$

а из уравнений (12), (16) и (19)

$$a_2 = \frac{N_1 - 4N_2}{N_2}. \tag{21}$$

Уравнения (20) и (21) дают искомые выражения для активностей компонентов аустенита.

Если бы мы рассматривали твердый раствор, образованный по типу замещения, составленный из ν_1 атомов одного компонента и из ν_2 атомов другого компонента, то мы имели бы для числа способов возможного расположения атомов уравнение

$$W = \frac{(\nu_1 + \nu_2)!}{\nu_1! \, \nu_2!}.$$

Если бы далее мы сделали те же предположения, что в вышеприведенном выводе, то получили бы вместо уравнений (20) и (21) следующие:

$$a_1 = N_1,$$
$$a_2 = N_2,$$

т. е. мы нашли бы, что раствор является идеальным. Таким образом, отклонения от законов идеальных растворов, предсказываемые уравнениями (20) и (21), полностью обусловлены тем, что аустенит является раствором по типу внедрения, а не по типу замещения.

Отметим, что уравнение (8) для $\overline{S}_2$ вполне аналогично уравнению для парциальной молярной энтропии адсорбированного вещества при простой адсорбции. Совпадение соответствующих уравнений станет очевидно, если ввести в рассмотрение степень заполнения центров элементарных кубов $\theta = \frac{\nu_2}{\frac{1}{4}\nu_1}$. Приведенная выше трактовка в своей основе совпадает с выводом изотермы адсорбции Лангмюра, данным ранее одним из авторов [2].

Введем коэффициент активности углерода:

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{N_2}; \tag{22}$$

согласно уравнению (21),

$$\gamma_2 = \frac{1}{1 - 5N_2}, \tag{23}$$

так как $N_1 + N_2 = 1$.

В табл. 1 и 2 приведены значения констант равновесия реакции I, и в табл. 3, 4 и 5 — констант равновесия реакции II, вычисленные в соответствии с развитыми выше представлениями:

$$K_{\mathrm{I}}^{*} = \frac{P_{\mathrm{CH_4}}}{P^2_{\mathrm{H_2}}\,\gamma_2 N_2}, \tag{24}$$

$$K_{\mathrm{II}}^{*} = \frac{P^2_{\mathrm{CO}}}{P_{\mathrm{CO_2}}\,\gamma_2 N_2}, \tag{25}$$

причем γ_2 вычислялись по уравнению (23). Как видно из таблиц, величины K_{I}^{*} в отличие от величин K_{I} оказываются постоянными не зависимо от содержания углерода во всем интервале составов раствора, для которого имеются опытные данные. Величины K_{II}^{*} несколько изменяются при изменении содержания углерода, однако значительно меньше, чем величины K_{II}. Наибольшее содержание углерода, для которого имеются опытные данные, — 1,476 вес. % одинаково в случае равновесий I и II, поэтому нет оснований приписывать наблюдаемое небольшое возрастание величин K_{II}^{*} с повышением содержания углерода отклонениям истинных значений γ_2 от вычисляемых по уравнению (23) (поскольку в случае K_{I}^{*} такого возрастания не наблюдается); это возрастание, повидимому, должно быть приписано каким-то другим причинам. Таким образом уравнение (23) можно считать применимым по крайней мере до указанного содержания углерода. Отметим, что 1,476 вес. % углерода отвечают $N_2 = 0{,}066$, т. е. степени заполнения центров элементарных кубов атомами углерода, равной 28%.

Уравнение (20) для активности железа и (21) — для активности углерода не независимы друг от друга. На основании термодинамического уравнения

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0 \tag{26}$$

каждое из уравнений (20) и (21) может рассматриваться как следствие другого. Поэтому на основании того, что уравнение (21) подтверждено опытными данными до содержания углерода 1,5 вес. % (округленно), можно считать оправданным применение уравнения (20) до этого содержания углерода.

Средние значения констант K_{I} и K_{II} табл. 1—5 могут быть переданы уравнениями

$$\log K_{\mathrm{I}}^{*} = \frac{30970}{4{,}574\,T} - 6{,}479, \tag{27}$$

$$\log K_{\mathrm{II}}^{*} = -\frac{29360}{4{,}574\,T} + 0{,}590. \tag{28}$$

Уравнения (27) и (28) совместно с уравнением (23) дают возможность рассчитать равновесное содержание углерода при различных составах газовой фазы и различных температурах при реакциях газовой цементации.

Структура γ-фазы в системе железо — азот вполне аналогична структуре аустенита: атомы азота в γ-фазе системы железо — азот располагаются так же, как атомы углерода в аустените. Поэтому можно предполагать, что уравнения (20) и (21) применимы к γ-фазе системы железо — азот. Закон Генри для γ-фазы выполняется плохо — коэффи-

циенты Генри, вычисленные по левой и правой границе существования γ-фазы, сильно отличаются друг от друга [3]. Согласие значительно улучшается, если применить уравнение (21) для вычисления коэффициента активности азота в γ-фазе.

Выводы

Получены уравнения для активности углерода и железа в аустените, отвечающие структуре этой фазы — раствора по типу внедрения. Уравнения подтверждены путем сравнения с опытными данными по равновесиям. Трактовка может быть распространена на γ-фазу системы железо — азот. Приведены уравнения для температурной зависимости констант равновесия реакций газовой цементации.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина
Кафедра физической химии
Москва

Поступила
4. IV. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Smith, J. Am. Chem. Soc., 68, 1163, 1946.
2. М. И. Темкин, Журн. физ. хим., 4, 573, 1933.
3. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Журн. физ. хим., 21, 719. 1947.

DATE DUE

UTC Disc 1 SEP 2 1 2012

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.

3 8198 318 820 352